Inhaltsverzeichnis

A Theoretischer Teil

B Experimenteller Teil

A Theoretischer Teil

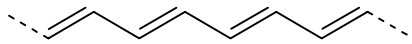
Anmerkungen:

Die im Text hochgestellten Zahlen verweisen auf Literaturzitate. Die neben den rechten Seitenrand gesetzten Zahlen beziehen sich auf die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche. Die im Text hinter den Verbindungsnamen zum Teil in Klammern gesetzten, fett gedruckten Zahlen bezeichnen die zugehörigen Strukturformeln und werden auch anstelle der Verbindungsnamen verwendet. In den Formelbildern sowie teilweise auch im Text werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Ac	Acetyl
Ar	Aryl
n-Bu	*n*-Butyl
t-Bu	*tert*-Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
DMF	N,N-Dimethylformamid
Et	Ethyl
Ether	Diethylether
Fc	Ferrocenyl
LDA	Lithium-di-2-propylamid
Me	Methyl
NBS	N-Bromsuccinimid
NIS	N-Iodsuccinimid
r.t.	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMP	Tetramethylpiperidyl
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen

1 Einleitung und Problemstellung

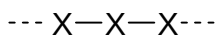
In den 70-iger Jahren erkannten *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa et al.*[1] erstmals, daß sich Polyacetylen (**1**) durch Behandlung mit Oxidationsmitteln in ein Material überführen läßt, dessen elektrische Leitfähigkeit um bis zu zehn Größenordnungen höher ist als die der Neutralverbindung. Dieser Befund sowie auch die bei linear konjugierten Oligomeren und Polymeren beobachtete optische Nichtlinearität[2] oder Elektrolumineszenz[3] regten seither zu zahlreichen Untersuchungen von linear konjugierten Makromolekülen an.[4]



1

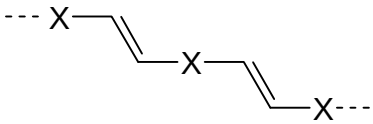
Anfangs konzentrierte sich das Interesse auf die Herstellung[5] und Strukturaufklärung[6] erster repräsentativer Vertreter dieser Substanzklasse. In neuerer Zeit rückten zunehmend Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen Strukturen und physikalischen Eigenschaften solcher Oligomere bzw. Polymere in den Mittelpunkt, um Informationen über strukturelle Voraussetzungen für potentielle technische Einsatzmöglichkeiten - beispielsweise als „molekulare Drähte“[7] - zu gewinnen.

Dabei galt das Interesse Systemen wie z.B. **2 - 4**, die aus benzoiden[8], heteroaromatischen[5a,6e,9] oder metallorganischen[10] Monomerbausteinen aufgebaut und miteinander direkt oder über ungesättigte Vinylen- bzw. Ethinylen-Brücken verknüpft sind.[11]



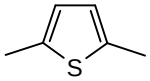
2

X = Aromat z. B.

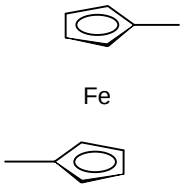


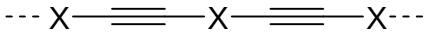
3

X = Heteroaromat z. B.



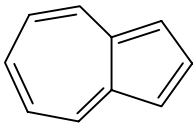
X = metallorganische Einheit z. B.



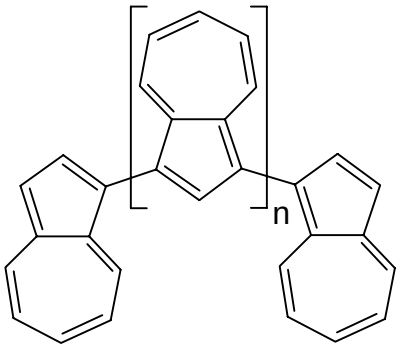


4

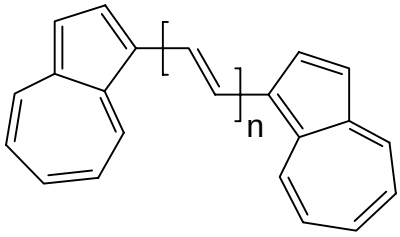
Nichtbenzoide Aromaten, wie beispielsweise das einfach zugängliche Azulen (**5**), fanden als Synthesebausteine zur Darstellung konjugierter Oligomere und Polymere bis zum heutigen Zeitpunkt nur sehr geringe Aufmerksamkeit. Zwar berichteten *Bargon et al.*[12] 1983 über die Darstellung und Eigenschaften von Polyazulen (**6**), und *Hünig et al.*[13] beschrieben die Synthese und Eigenschaften vinylen-verbrückter Bisazulene **7** - **9**. Weitere Untersuchungen konjugierter verbrückter Oligo- bzw. Polyazulene wurden jedoch bis heute nicht bekannt.



5

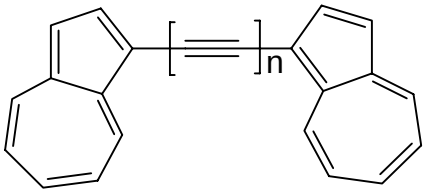


6

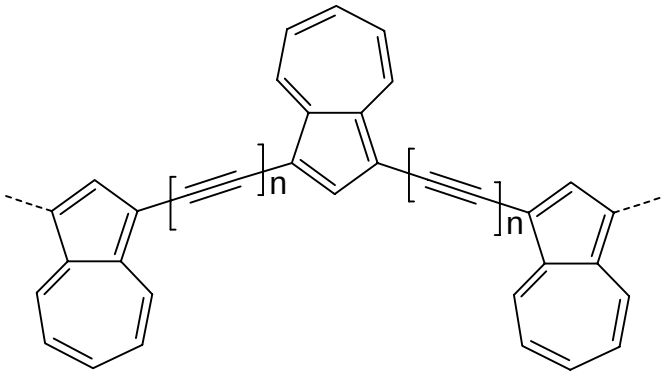


7: n = 0
8: n = 1
9: n = 2

Insbesondere ethinylen-verbrückte Bisazulene des Typs **10** bzw. **11** sowie ethinylen-verbrückte Polyazulene, wie **12** bzw. **13**, wurden in der Literatur bislang nicht beschrieben.

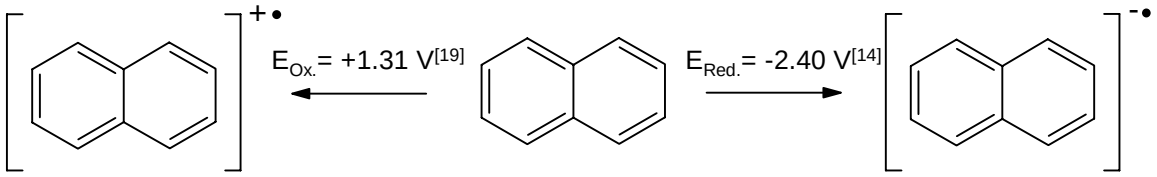


10: n = 1
11: n = 2

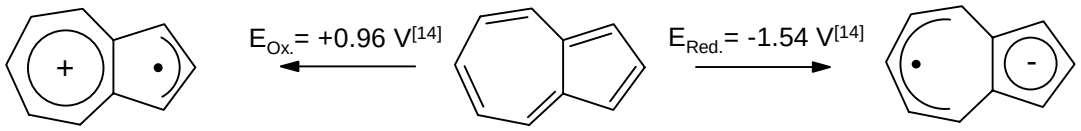


12: n = 1
13: n = 2

Dies ist um so erstaunlicher, da Azulen (**5**) aufgrund seiner besonderen elektronischen Eigenschaften, wie z.B. seiner leichten Polarisierbarkeit[15], ein interessanter Baustein für Synthesen neuer, verbrückter Oligomere und Polymere sein sollte. Wie HMO-Berechnungen des Azulens (**5**) lehren, ist dessen HOMO-Energie im Vergleich zur HOMO-Energie des benzoiden isomeren Naphthalins (**15**) erhöht und die LUMO-Energie gegenüber derjenigen des Naphthalins (**15**) abgesenkt.[16] Infolgedessen läßt sich Azulen (**5**) leichter oxidieren und reduzieren als das Naphthalin (**15**).[13,17] Die aus Azulen (**5**) durch Elektronenabgabe bzw. -aufnahme gebildeten Radikalionen **17** und **18** sind durch aromatische Tropyliumkation- bzw. Cyclopentadienid-Teilstrukturen stabilisiert.[18]



14 **15** **16**

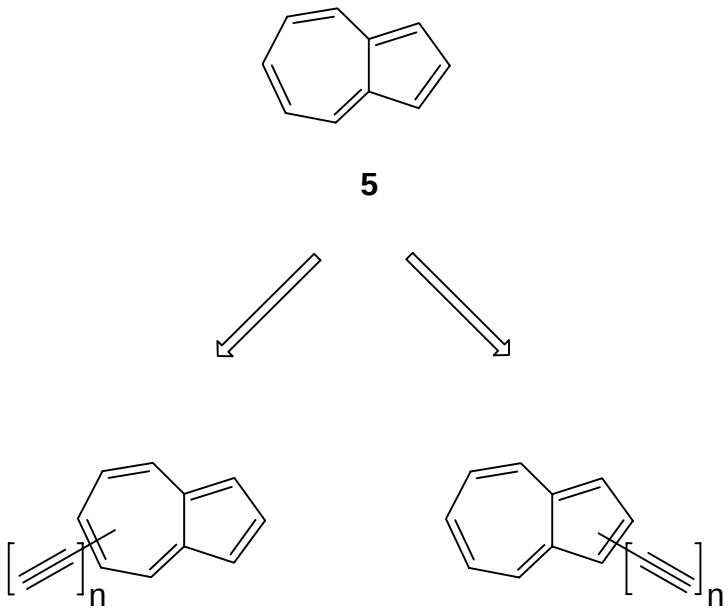


17 **5** **18**

Wie HMO-Berechnungen und cyclovoltammetrische Untersuchungen von *Hünig* und *Ort*[13,14] ferner zeigen, wird die HOMO-Energie des Azulens (**5**) durch Verknüpfung mit einem weiteren Azulenmolekül in 1-Position stark angehoben[20], wodurch eine Oxidation zusätzlich erleichtert wird. Diese Eigenschaften lassen Azulen (**5**) als Monomer-Baustein für die Synthese von „Low-Band-Gap“-Polymeren, beispielsweise für die Herstellung elektrisch leitfähiger Materialien interessant erscheinen.[4b,21]

Dabei bieten sich Verknüpfungen von Azuleneinheiten über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen aus verschiedenen Gründen an. So sollten sich aufgrund der linearen, starren Struktur der acetylenischen Bindung neben Oligomeren bzw. Polymeren des Typs **10** - **13** auch cyclische Systeme[22] sowie dreidimensionale Netzstrukturen[23] aufbauen lassen.[24] Gute Voraussetzungen dafür dürfte die in jüngster Zeit erfolgreiche Entwicklung effizienter Metall-katalysierter Kreuzkupplungs-reaktionen[25] bieten, die es erlauben, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen mit Verbindungen, die sp^2-gebundene Halogenatome enthalten, zu verknüpfen. Weiterhin lassen sich terminale Alkine Kupfer-katalysiert nach *Glaser*[26], *Hay*[27] oder *Eglington*[28] oxidativ kuppeln, wodurch ebenfalls makromolekulare Oligomere und Polymere zugänglich werden.

In diesem Zusammenhang sollten sich ethinyl-substituierte Azulene des Typs **19** bzw. **20** als geeignete Bausteine zur Synthese ethinylen- bzw. butadiinylen-verbrückter Azulene **10** bzw. **11** sowie Oligoazulene **12** und **13** erweisen.



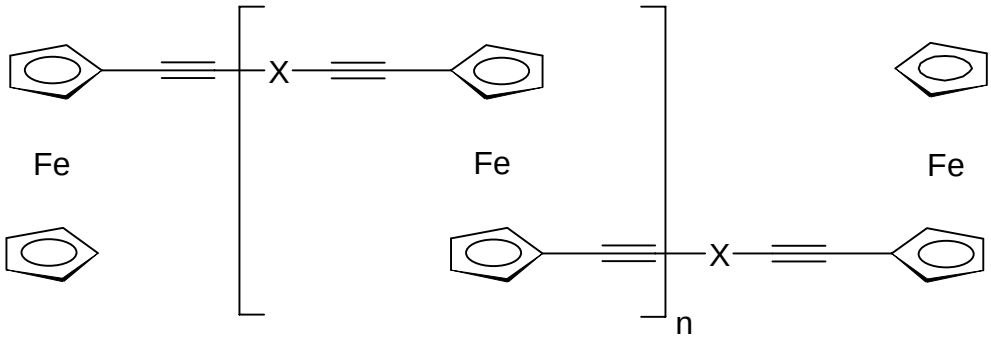
5

19 **20**

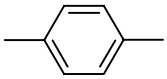
Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, ausgehend vom Azulen (**5**) zunächst geeignete Synthesewege zur Einführung einer oder mehrerer Ethinylfunktionen zu entwickeln und die Eigenschaften der resultierenden ethinyl-substituierten Azulene **19** bzw. **20** eingehend zu untersuchen. Von Interesse war dabei u. a. auch der Einfluß von Ethinylsubstituenten auf die Eigenschaften des Azulensystems in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsort.

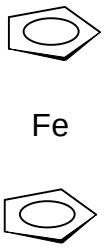
Ferner sollte geprüft werden, inwieweit sich die monomeren Bausteine **19** bzw. **20** zur Darstellung ethinylen- und butadiinylen-verbrückter Oligoazulene **10** - **13** eignen.

Um weitergehende Informationen über die Eigenschaften der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung als π-Konjugationsbrücke zu erhalten, sollten im Rahmen dieser Arbeit auch einige ethinylen-verbrückte Bisferrocene und Oligoferrocene des Strukturtyps **21** synthetisiert werden.[29]



21

X = Aromat, z.B. 

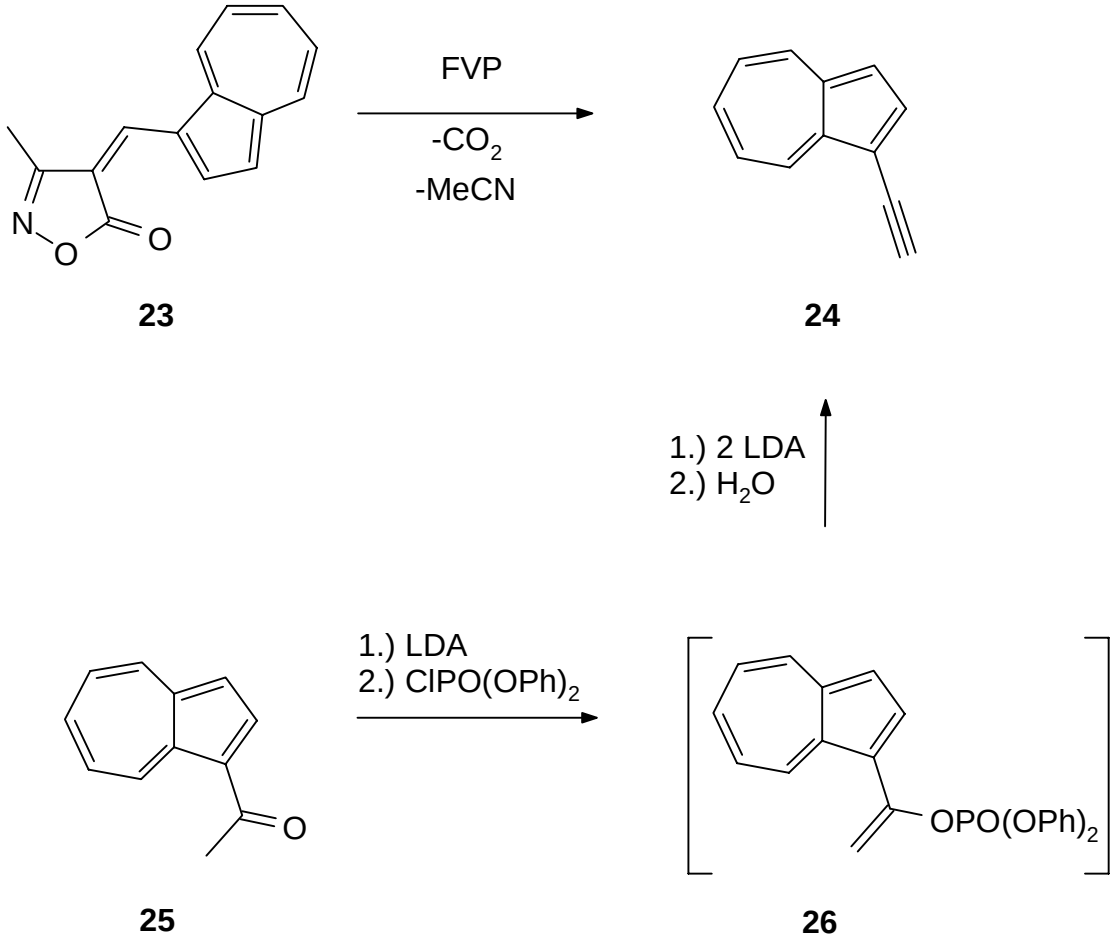


22

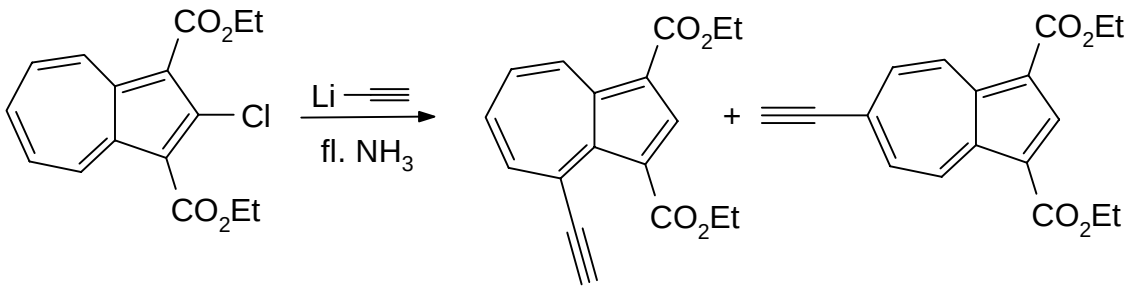
Mehrkernige Komplexe des Typs **21** mit Ferroceneinheiten innerhalb der Molekülkette sind aufgrund der leichten Oxidierbarkeit des Ferrocens (**22**) als Modellverbindungen für ein Studium von Ladungsaustauschprozessen, die für die Erzeugung elektrisch leitfähiger organischer und metallorganischer Materialien von Bedeutung sind, von großem Interesse. Von einer Untersuchung der Redoxeigenschaften der Komplexe **21** waren Informationen über die Zusammenhänge zwischen Struktur und intramolekularen elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Eisenatomen zu erwarten.

2 Synthese ethinyl-substituierter Azulene

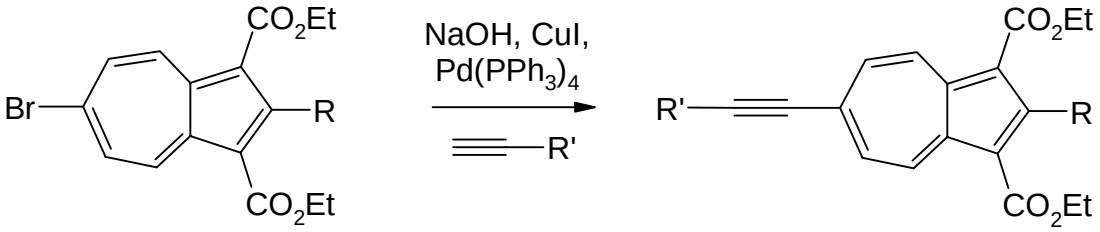
Die Eignung der Ethinylfunktion als starre π-Konjugationsbrücke bei ein-, zwei- und dreidimensionalen[22-24] Strukturen veranlaßte dazu, von einer Vielzahl verschiedener aromatischer Systeme ethinyl- und polyethinyl-substituierte Derivate herzustellen, und deren Brauchbarkeit zur Synthese ethinylen-verbrückter Oligomerer und Polymerer zu untersuchen. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist von ethinyl-substituierten Azulen-Derivaten bislang wenig bekannt. Lediglich das 1-Ethinylazulen (**24**) konnte von *Wentrup et al.*[30] durch Blitzpyrolyse des Isoxazolon-Derivates **23** und von *Chen*[31], ausgehend von 1-Acetylazulen[32] (**25**), durch dessen Überführung in den Phosphorsäureenolester **26** und anschließende Eliminierung des Phosphatrestes mit LDA bereits synthetisiert werden, wobei die Ausbeuten bzgl. des eingesetzten Azulens (**5**) jedoch gering waren, und der apparative Aufwand die Herstellung größerer Mengen einschränkte.



Desweiteren konnten 4- und 6-Ethinylazulen-1,3-dicarbonsäurediethylester (**28**) bzw. (**29**) von *Takase et al.*[33] durch Umsetzung von 2-Chlorazulen-1,3-dicarbonsäure-diethylester (**27**) mit Lithiumacetylid in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Auch *Dehmlow et al.*[34] beschrieben eine Synthese der 6-ethinylierten Azulene **33** und **34** nach einer von *Rossi et al.*[35] entwickelten Kreuzkupplungsmethode der Alkine **31** bzw. **32** mit dem 6-Bromazulenderivat **30**.

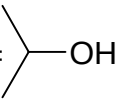


27 **28** **29**

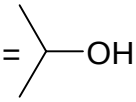


30 R = C_7H_{15}

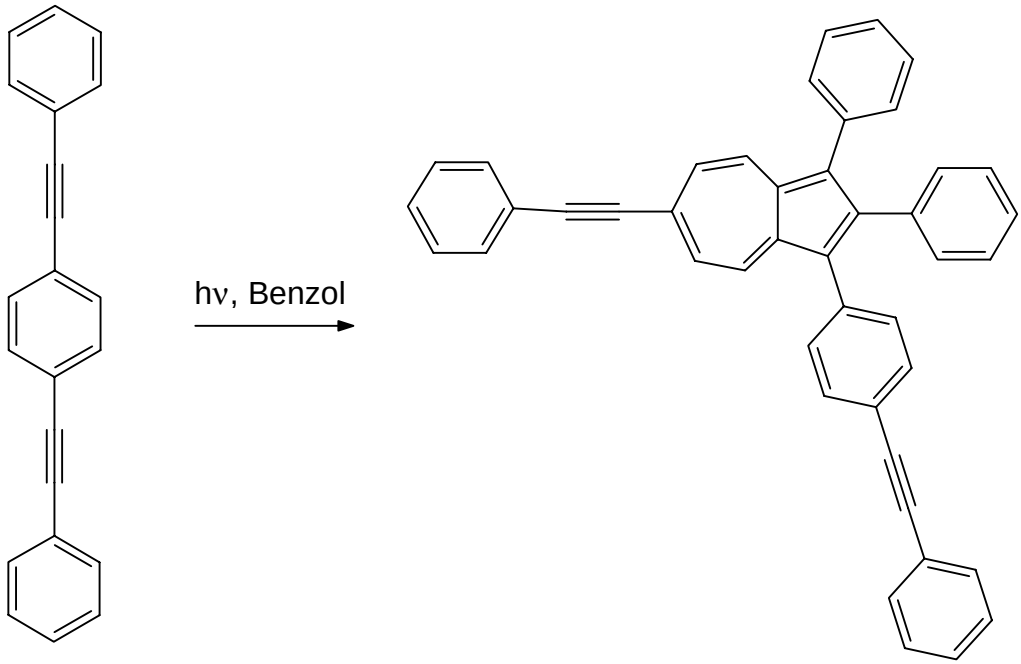
31 R' = Ph

32 R' = 

33 R' = Ph

34 R' = 

Weiterhin erhielt man auch bei photochemischen Cyclodimerisierungen einiger Acetylene, wie beispielsweise **35**, ethinyl-substituierte Azulene vom Typ **36** in geringen Ausbeuten.[36]

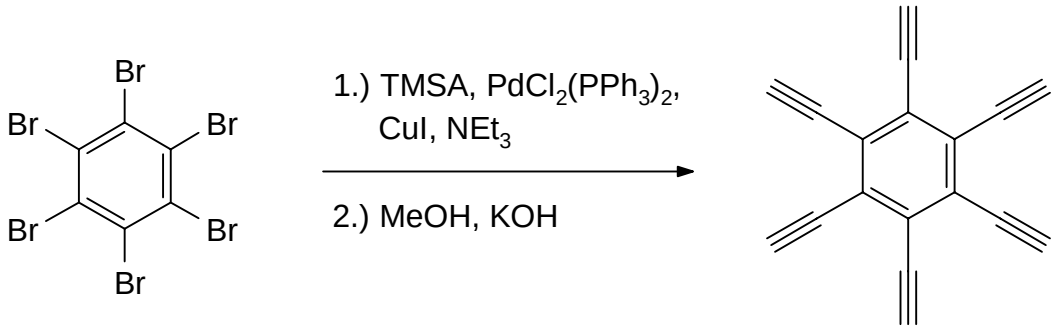


35 **36**

Weitere Ethinylazulene, insbesondere polyethinyl-substituierte Azulene und ethinylen-verbrückte Polyazulene wurden bislang nicht bekannt.[37] Deshalb war es von Interesse, einen einfachen Zugang zu diesen Azulen-Derivaten zu erschließen, um die Eigenschaften dieser Verbindungen untersuchen und insbesondere deren Potential als Bausteine für Synthesen langkettiger bzw. cyclisch konjugierter ethinylen-verbrückter Polyazulene prüfen zu können.

Die gebräuchlichsten klassischen Methoden zur Darstellung terminaler Arylacetylene bestehen in einer Überführung von Arylaldehyden in 1-Halogen- bzw. 1,1-Dihalogenalkenylarene und einer anschließenden Eliminierung[38,39] sowie in einer Halogenierung und anschließenden Dehydrohalogenierung von Vinyl-Aromaten.[40] Ethinylierte Aromaten lassen sich, wie am Beispiel des 1-Ethinylazulens (**24**) bereits erwähnt, auch nach *Negishi*[41] aus den entsprechenden acetylierten Aromaten über die intermediäre Bildung von Phosphorsäureenolestern und anschließende Eliminierung erhalten. Diese Reaktionen sind jedoch vornehmlich zur Synthese von Monoethinyl-Verbindungen geeignet.[42] Zur Darstellung von polyethinyl-substituierten Aromaten ist es günstiger, die Ethinyl-Gruppen direkt in das aromatische System einzuführen.

Dafür bewährte sich in der zurückliegenden Zeit vornehmlich eine von *Stephens-Castro*[43] entwickelte Methode, bei der ein Halogenaromat und ein geschütztes Kupferacetylid in siedendem Pyridin umgesetzt werden. Der Nachteil dieser Reaktion besteht in der Entfernung der verwendeten Schutzgruppen[44-46], die häufig, wie beispielsweise im Falle der 2-Hydroxyprop-2-yl-Gruppe, drastische Reaktionsbedingungen erfordert.[47] Eine Alternative zur *Stephens-Castro* Reaktion, die Kupplung einer Aryl-Kupfer-Verbindung mit Iodethinyltrimethylsilan („inverse *Stephens-Castro*-Reaktion“) bei niedrigen Temperaturen[48] und anschließende Desilylierung, wird durch die nicht immer einfache Bildung des Organokupfer-Reagenzes eingeschränkt. Die Palladium-katalysierte Kupplung von Alkinyltrimethylsilylstannanen mit Iodarylen nach *Stille*[49] wird durch die Instabilität, unbequeme Handhabung und Giftigkeit der Organo-Zinn-Verbindungen limitiert. Einfacher hingegen ist die Verwendung eines Komplexes aus Palladium(II)- und Kupfer(I)-Salzen in Gegenwart von Aminen, der eine katalytische Kupplung terminaler Alkine mit Arylbromiden und Aryliodiden ermöglicht.[50] Durch die Verwendung von Trimethylsilylacetylen als Kupplungskomponente erhält man auf diese Weise stabile trimethylsilylgeschützte Ethinylaryle als Intermediate, die durch milde hydrolytische Entfernung der Trimethylsilylgruppe in Gegenwart von Basen die entsprechenden terminalen Alkine in sehr guten Ausbeuten liefern.[51] Diese Methode bietet nicht nur die Vorteile einer einfachen Durchführung und leichten Aufarbeitung, sondern liefert auch hohe Ausbeuten. *Vollhardt et al.* demonstrierten die Effizienz dieses Verfahrens u.a. mit der Synthese des Hexaethinylbenzols **38**, ausgehend vom 1,2,3,4,5,6-Hexabrombenzol (**37**).[52]

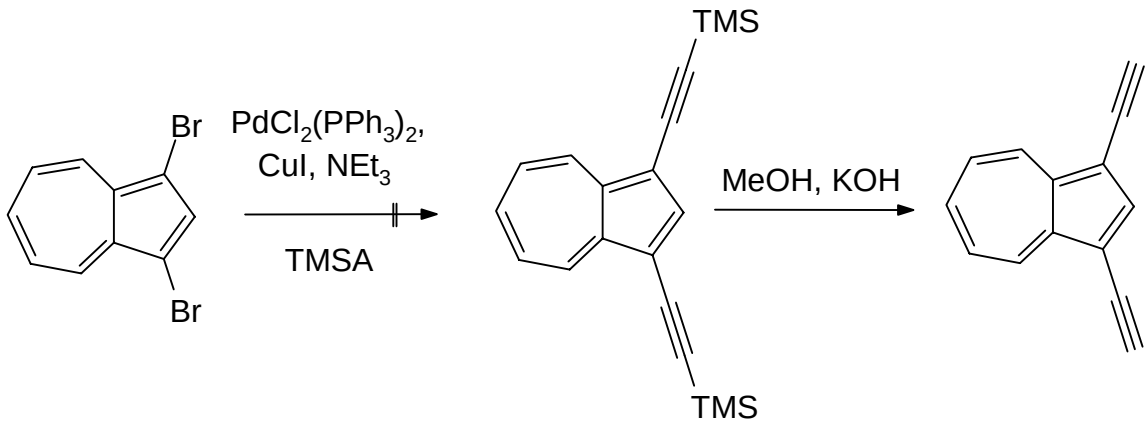


37 **38**

In Analogie dazu sollten sich zur Darstellung ethinylierter Azulene Bromazulen-Derivate als Edukte eignen.

2.1 Darstellung von 1,3-Diethinylazulen (41)

Um die Eignung halogenierter Azulene zur Darstellung von Ethinylazulenen zu prüfen, wurde versucht, ausgehend vom einfach zugänglichen 1,3-Dibromazulen (**39**)[53] über das 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**40**) zum 1,3-Diethinylazulen (**41**) zu gelangen. **1**



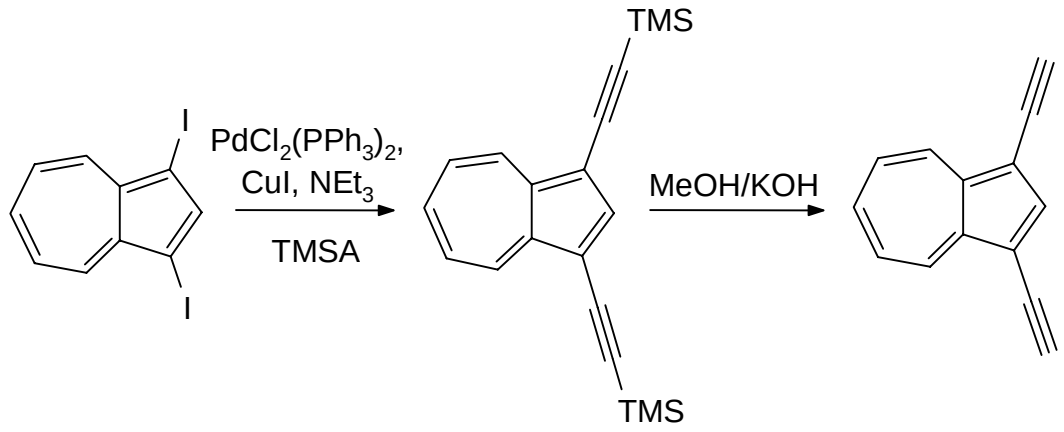
39 **40** **41**

Überraschenderweise konnte jedoch bei der Umsetzung des 1,3-Dibromazulens (**39**) mit Trimethylsilylacetylen unter Zusatz von 8 mol% CuI und 4 mol% $PdCl_2(PPh_3)_2$* in Triethylamin bei Raumtemperatur (*Hagihara-Sonogashira*-Kupplung[50a-c]) keine Umsetzung beobachtet werden. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen des Reaktionsgemisches ergaben keinen Hinweis auf die Bildung des geschützten Diethinylazulens **40**. Nach der Aufarbeitung konnte nur das Edukt **39** quantitativ zurückerhalten werden. Dieser Befund läßt sich möglicherweise auf die verhältnismäßig hohe Elektronendichte im fünfgliedrigen Ring des Azulens zurückführen, die eine oxidative Insertion der intermediär gebildeten Pd(0)-Spezies erschwert.[54]

Da eine analoge Umsetzung bei höheren Temperaturen aufgrund der Temperaturempfindlichkeit des Eduktes **39** wenig aussichtsreich erschien, sollte die Verwendung von 1,3-Diiodazulen (**42**)[55] anstelle des 1,3-Dibromazulens (**39**) aufgrund seiner größeren Reaktivität eine erfolgversprechende Alternative bieten.[25a,54]

---

* Im Folgenden werden bei analogen Kupplungsreaktionen stets diese Mengenverhältnisse an Katalysatorgemisch verwendet.



42 **40** **41**

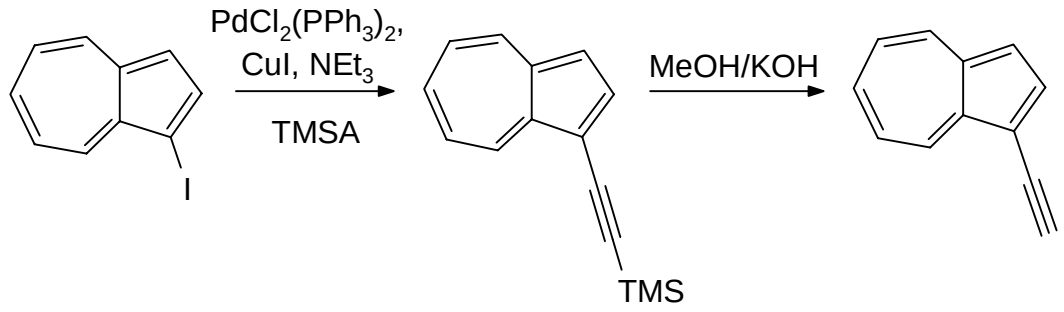
Tatsächlich konnte bei Zusatz von Trimethylsilylacetylen zu einer Lösung des leicht darstellbaren 1,3-Diiodazulens (**42**)[53c,55] in Triethylamin in Gegenwart von CuI und $PdCl_2(PPh_3)_2$ innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag der Reaktionslösung von Blau nach Grün beobachtet werden. Nach der Aufarbeitung ließ sich das 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**40**) in einer Ausbeute von bis zu 95% als dunkelgrüne, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 98 - 100 °C (Zers.) isolieren. Die Struktursicherung erfolgte zweifelsfrei mittels spektroskopischer Messungen sowie einer CH-Analyse. Durch anschließende Entschützung von **40** mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung erhielt man nahezu quantitativ das 1,3-Diethinylazulen (**41**) als dunkle, grünblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 69 - 71 °C (Zers.) in einer Gesamtausbeute von bis zu 90%, berechnet auf das eingesetzte 1,3-Diiodazulen (**42**). Strukturbeweisend für den neuen Kohlenwasserstoff **41** sind neben dem korrekten Molekülpeak von m/z = 176 im Massenspektrum vor allem kernresonanzspektroskopische Untersuchungen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheint neben den Signalen der sechs π-Perimeterprotonen ein Singulett für die acetylenischen Protonen in dem für terminale Alkine charakteristischen Bereich bei $\delta_H = 3.45$.[56] Im ^{13}C-NMR-Spektrum liegen die Resonanzen der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome bei $\delta_C = 79.1$ bzw. 81.1. Auch im IR-Spektrum von **41** findet man die für terminale Alkine typischen Streckschwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 3286\ cm^{-1}$ (C≡C-H) bzw. $2088\ cm^{-1}$ (C≡C).[56]

2

3

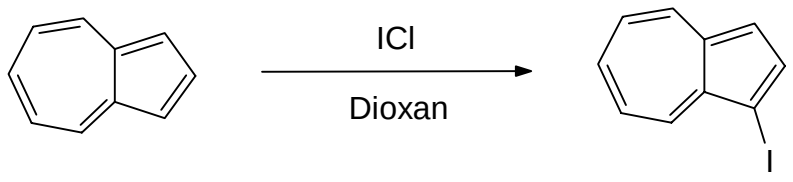
2.2 Darstellung von 1-Ethinylazulen (24)

Die erfolgreiche Synthese des 1,3-Diethinylazulens (**41**) ermutigte, mit der gleichen Methode auch einen neuen ergiebigen Syntheseweg für das 1-Ethinylazulen (**24**) zu eröffnen. So sollte die Kreuzkupplung des 1-Iodazulens (**43**) mit Trimethylsilylacetylen in Gegenwart von $PdCl_2(PPh_3)_2$ und CuI das geschützte Derivat **44** liefern, das sich anschließend zum Alkin **24** desilylieren lassen sollte.



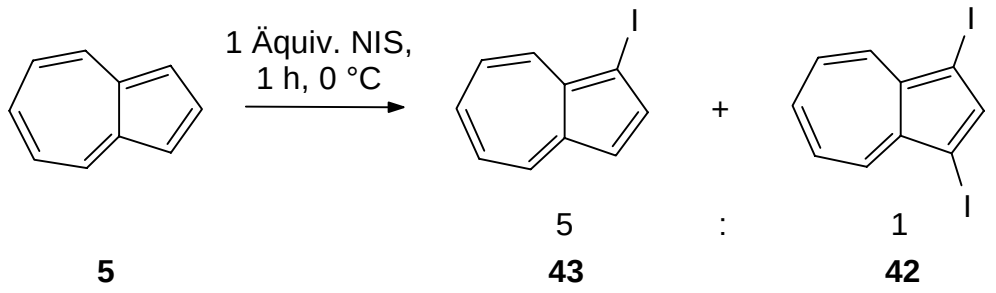
43 **44** **24**

Während 1,3-Diiodazulen (**42**) einfach durch Umsetzung von Azulen (**5**) mit N-Iodsuccinimid als beständige Verbindung in quantitativer Ausbeute erhalten werden kann[55a], ist die Darstellung und Handhabung von 1-Iodazulen (**43**) wegen dessen Thermolabilität erschwert. 1-Iodazulen (**43**) kann nach *Hafner et al.*[57a] durch Umsetzung von Azulen (**5**) mit Iodmonochlorid erhalten werden, zersetzt sich jedoch oberhalb 10 °C heftig unter Abspaltung von Iod und Iodwasserstoff.[57b]



5 **43**

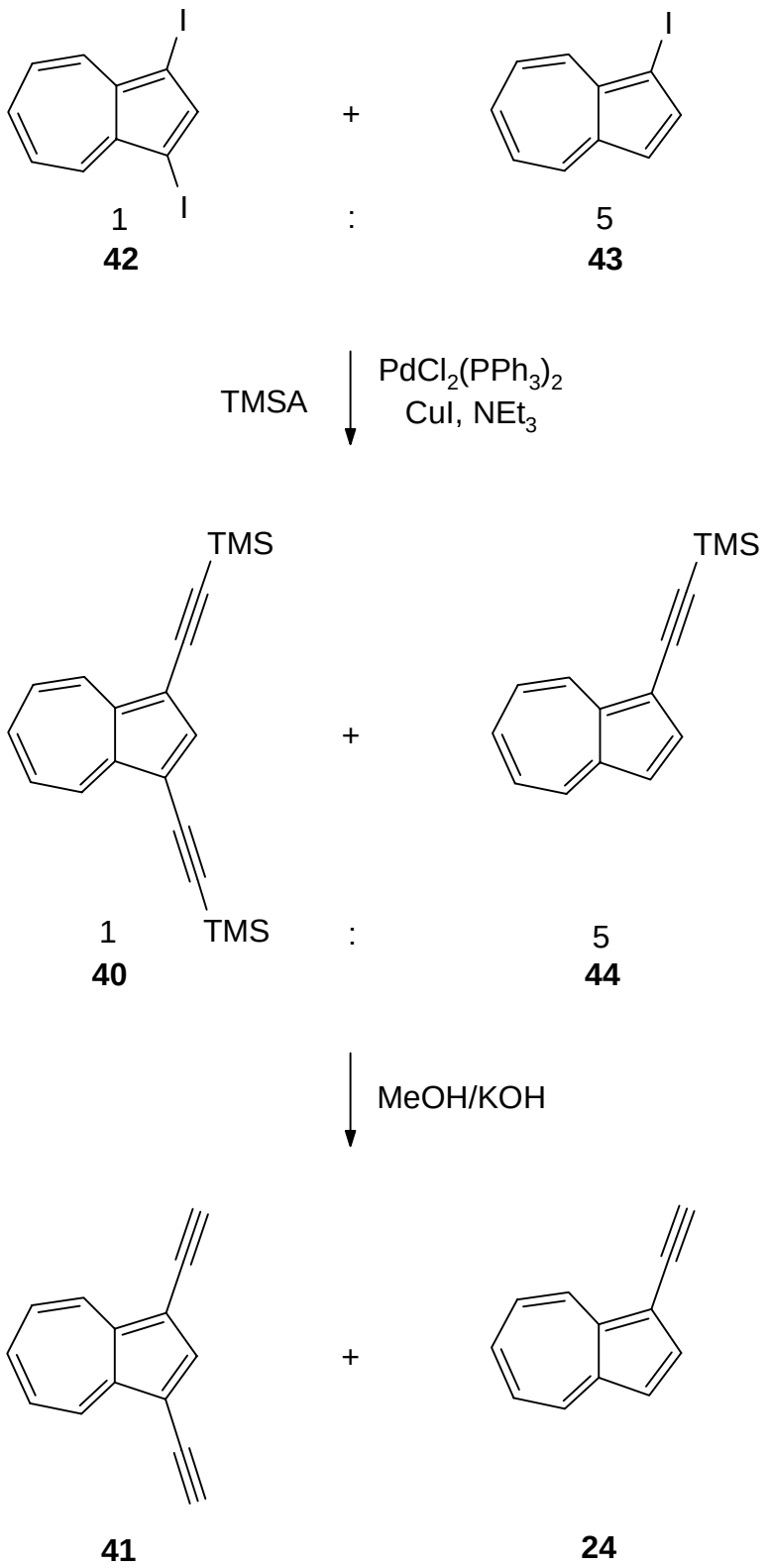
Wesentlich einfacher und unter Vermeidung von Iodmonochlorid sollte die Umsetzung von Azulen (**5**) mit einem Äquivalent N-Iodsuccinimid ebenfalls zum gewünschten 1-Iodazulen (**43**) führen.[53a]



Entgegen dieser Erwartung lieferte die Reaktion von Azulen (**5**) mit einer äquimolaren Menge N-Iodsuccinimid in Dichlormethan bei 0 °C jedoch lediglich ein Gemisch aus 1-Iodazulen (**43**) und 1,3-Diiodazulen (**42**) in einem ^{1}H-NMR-spektroskopisch ermittelten Verhältnis von 5:1. Das Gemisch fiel als blaugrünes Öl an, welches erheblich stabiler als reines 1-Iodazulen (**43**) ist. Da eine chromatographische Trennung von **42** und **43** bisher nicht gelang, wurden weitere Reaktionen mit dem Gemisch durchgeführt. **4**

Beim Zusatz von Trimethylsilylacetylen zu einer Lösung des Gemisches der Iodazulene **42** und **43** in Triethylamin in Gegenwart von CuI und $PdCl_2(PPh_3)_2$ trat innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag der Reaktionslösung von Blau nach Grün ein. Nach der Aufarbeitung konnte man anschließend wie erwartet ein Gemisch aus 1-(Trimethylsilylethinyl)azulen (**44**) und 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**40**) im Verhältnis 5:1* als grünes Öl isolieren. Da auch diese Mischung mittels chromatographischer Methoden nicht getrennt werden konnte, wurde sie zur Desilylierung mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung behandelt. Auf diese Weise erhielt man tatsächlich das 1-Ethinylazulen (**24**) und das 1,3-Diethinylazulen (**41**), die sich chromatographisch sehr gut voneinander trennen ließen. Die Gesamtausbeute für das 1-Ethinylazulen (**24**), das als blaue Kristalle vom Schmelzpunkt 36 - 37 °C (Zers.) anfiel (Lit.[30]: 35 °C), betrug bezüglich des eingesetzten Azulens (**5**) bis zu 70%. Daneben wurden 10% **41** isoliert. Somit konnte für **24** ein Syntheseweg eröffnet werden, der es ermöglicht, innerhalb kurzer Zeit mit geringem Aufwand und einfach zugänglichen Reagenzien 1-Ethinylazulen (**24**) im Gramm-Maßstab darzustellen. Da bisher nur wenige Daten für das Alkin **24** bekannt waren, wurde der Kohlenwasserstoff anhand von ^{1}H- und ^{13}C-NMR-, UV/Vis-, IR- und hochaufgelöstem Massenspektrum vollständig charakterisiert. **5** **6**

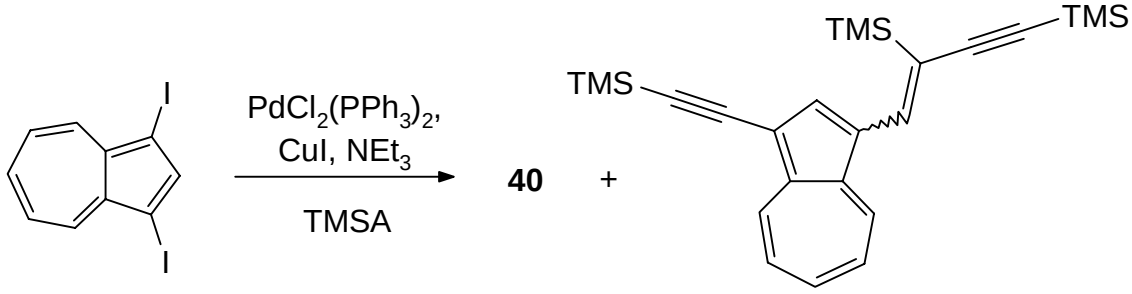
* Das Verhältnis wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt



Sowohl 1-Ethinylazulen (**24**) als auch das 1,3-Diethinylazulen (**41**) sind an der Luft, in Substanz und auch in Lösung bei Raumtemperatur nicht stabil, sondern bilden innerhalb einiger Tage in allen Lösungsmitteln unlösliche, schwarze, filmartige

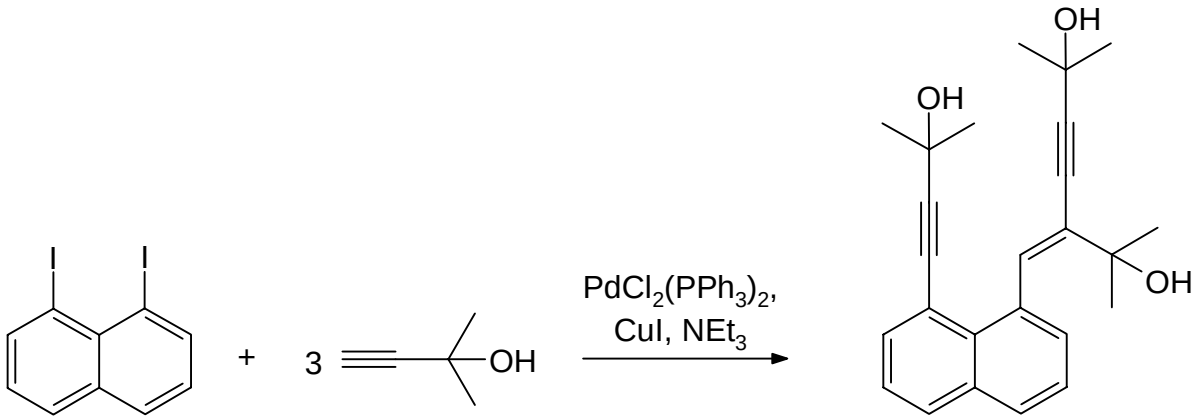
Feststoffe, die mit den üblichen spektroskopischen Methoden nicht charakterisiert werden konnten. Lösungen der Ethinylazulene **24** und **41** in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. *n*-Hexan lassen sich bei -20 °C im Dunkeln jedoch mehrere Monate aufbewahren.

Bei der Umsetzung von 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) mit einem Überschuß an Trimethylsilylacetylen unter *Sonogashira*-Bedingungen[50] wurde bei langen Reaktionszeiten (ca. 72 h) interessanterweise neben dem Diethinylazulen **40** auch das 1:3-Addukt **45** in Ausbeuten bis zu 15% gebildet, dessen Struktur durch die üblichen spektroskopischen Methoden sowie eine Elementaranalyse gesichert werden konnte.



42 **45**

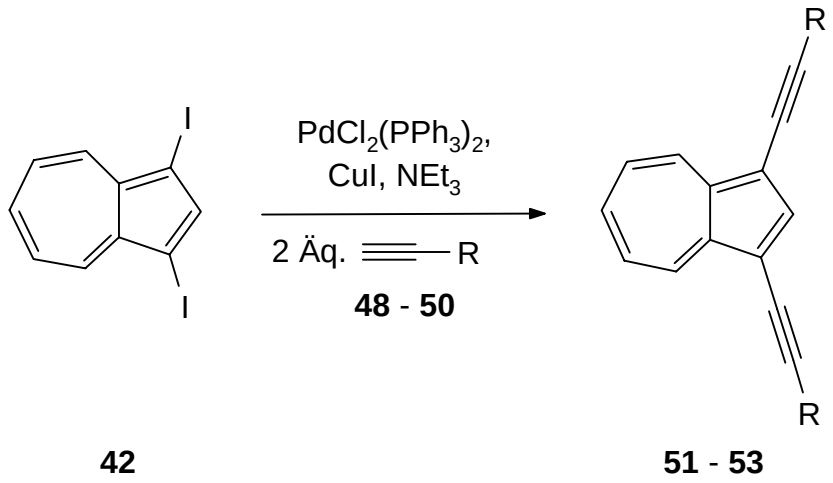
Ein vergleichbares Nebenprodukt **47** wurde u. a. auch von *Gonzales et al.* bei der *Sonogashira*-Kupplung von 2-Methyl-3-butin-2-ol (**32**) mit 1,8-Diiodnaphthalin (**46**) beobachtet.[58]

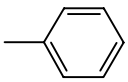
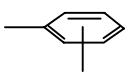
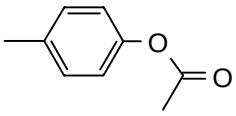


46 **32** **47**

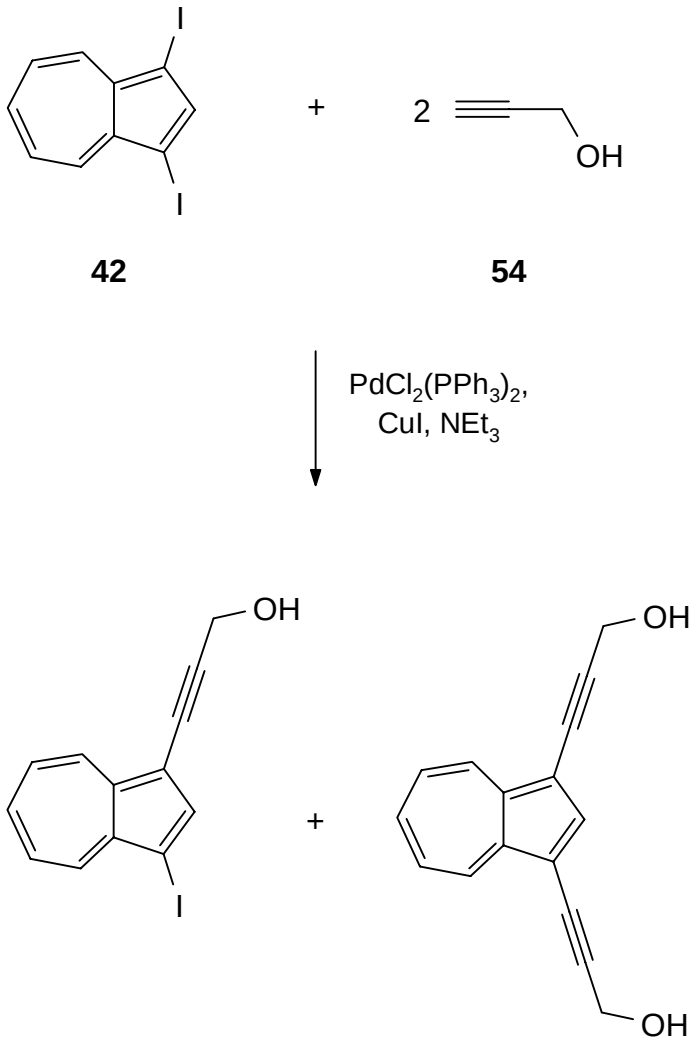
2.3 Umsetzungen von 1,3-Diiodazulen (42) mit terminalen Acetylenen

Die einfache Durchführbarkeit und die sehr guten Ausbeuten der *Sonogashira*-Kupplung[50] von Trimethylsilylacetylen mit 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) sollte sich auch auf entsprechende Umsetzungen mit anderen terminalen Acetylenen übertragen lassen. Von einer Untersuchung und einem Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der dabei resultierenden 1,3-Bis(alkylethinyl)- oder Bis(arylethinyl)azulene waren weitere Informationen über diese neue Substanzklasse zu erwarten. Aus diesem Grunde wurde 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) mit den Acetylenen **48 - 50** in Anwesenheit von CuI und $PdCl_2(PPh_3)_2$ in Triethylamin umgesetzt.



	48/51	49[59]/52	50/53
R		 Cr(CO)$_3$	

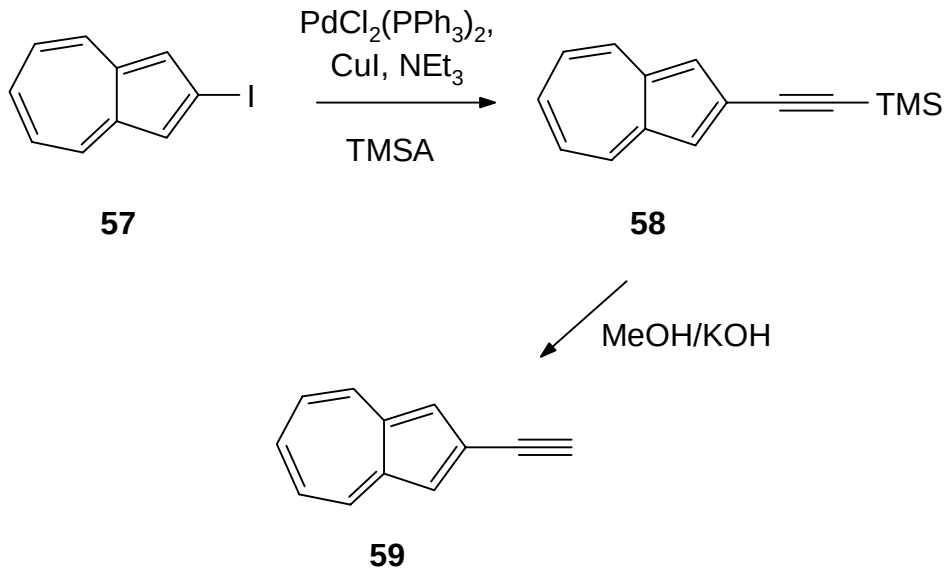
Erwartungsgemäß konnten auf diese Weise die Diethinylazulene **51 - 53** in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Umsetzung von 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) mit 2-Propin-1-ol (**54**) konnte bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes neben dem erwarteten Diol **56** auch das Monokupplungsprodukt **55** in einer Ausbeute von bis zu 38% d. Th. isoliert werden.[60]



Die Strukturen der kristallinen 1,3-Diethinylazulene **51 - 53** sowie **56** konnten anhand ihrer spektroskopischen Daten gesichert werden. In den IR-Spektren finden sich die acetylenischen Streckschwingungsbanden im Bereich von $\tilde{\nu}$ = 2198 bis 2211 cm^{-1}. Im IR-Spektrum des Chromcarbonylkomplexes **52** erkennt man zudem zwei Carbonyl-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu}$ = 1886 und 1961 cm^{-1}, die sich aus der pseudo-C_{3v}-Symmetrie des Komplexes ergeben. Darüber hinaus können im ^{1}H-NMR-Spektrum von **52** die Signale des komplexierten Phenylrings leicht durch ihren Hochfeldshift in den Bereich von δ_H = 5.72 - 6.09 identifiziert werden. Interessanterweise erscheinen die Carbonylkohlenstoffsignale von **52** bei δ_C = 233.9 und sind somit im Vergleich zu ähnlichen von *Müller et al.* synthetisierten Systemen zu tieferem Feld verschoben.[59]

2.4 Darstellung von 2-Ethinylazulen (59)

Nach der erfolgreichen Synthese des 1-Ethinylazulens (**24**) und 1,3-Diethinylazulens (**41**) war es von Interesse zu prüfen, ob sich mit dem gleichen Syntheseprinzip auch regioisomere ethinyl- sowie polyethinyl-substituierte Azulene darstellen lassen. In Analogie zur Synthese von **24** und **41** sollte durch Umsetzung des nach *Nozoe et al.* gut zugänglichen 2-Iodazulens (**57**)[61] mit Trimethylsilylacetylen in Gegenwart katalytischer Mengen von $PdCl_2(PPh_3)_2$ und CuI das 2-(Trimethylsilylethinyl)azulen (**58**) zugänglich sein, bei dessen anschließender Umsetzung mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung das 2-Ethinylazulen (**59**) zu erwarten war.

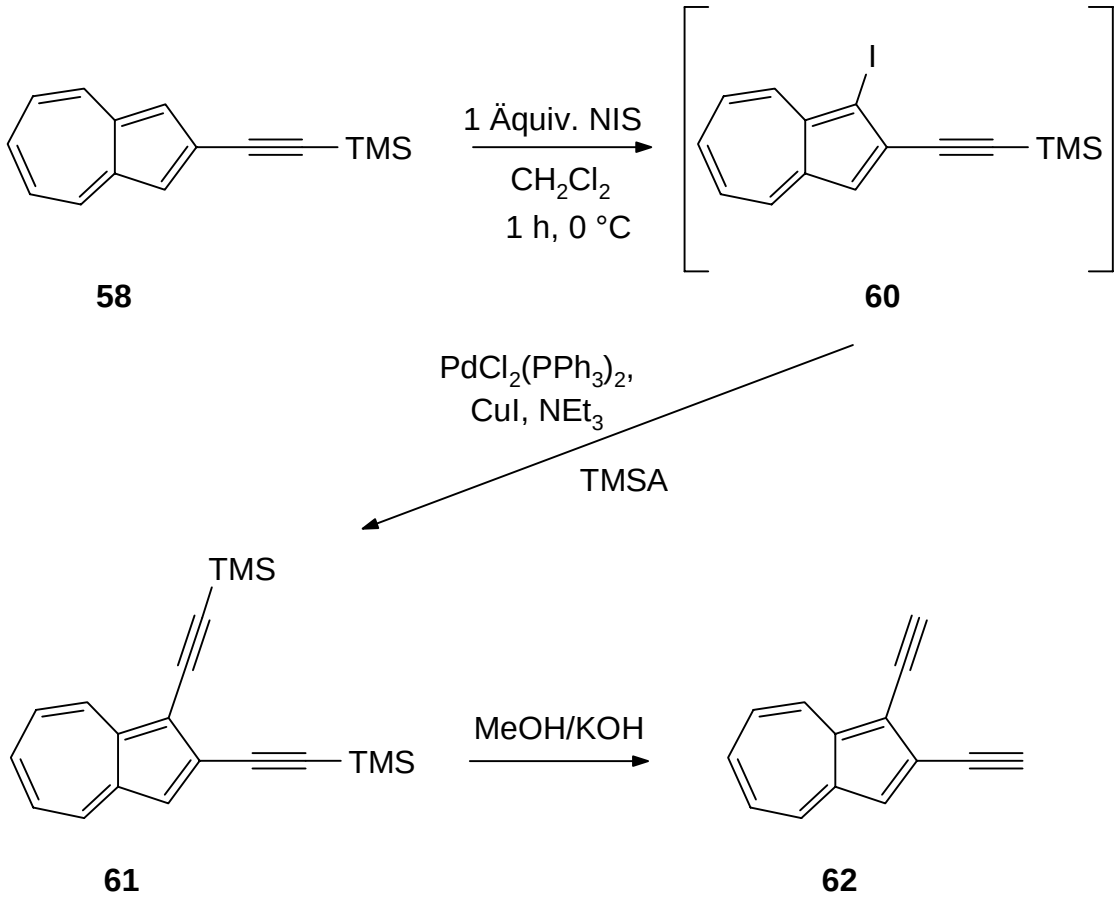


Tatsächlich ergab die Pd(II)/Cu(I)-katalysierte Kupplung von 2-Iodazulen (**57**)[61] mit **11**
Trimethylsilylacetylen das geschützte 2-Ethinylazulen **58** analysenrein in einer Ausbeute von 92% als leuchtend blaue Kristalle vom Schmelzpunkt 73 - 74 °C (Zers.), dessen symmetrische Struktur vor allem durch das aus nur fünf Signalen bestehende ^{1}H-NMR-Spektrum bestätigt wird. Die anschließende hydrolytische Abspaltung der **12**
Trimethylsilylgruppe führte wie gewünscht zum 2-Ethinylazulen (**59**) in quantitativer Ausbeute. Das terminale Acetylen **59** fiel dabei als blaue, blättchenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 66 °C (Zers.) an und zersetzt sich wie das 1-Ethinylazulen (**24**) langsam bei Raumtemperatur. Charakteristisch ist im ^{1}H-NMR-Spektrum das Resonanzsignal des acetylenischen Protons bei $\delta_H = 3.52$ sowie im IR-Spektrum die acetylenische -C≡C-H-Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 3270\ cm^{-1}$. Überraschenderweise

konnte keine Schwingungsbande für die -C≡C-Schwingung gefunden werden. Dieser Befund läßt vermuten, daß die C≡C-Streckschwingung aus Symmetriegründen durch den Azulenrest deaktiviert wird. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von *Wotiz* und *Miller*[62] sowie *Ried* [63] bei anderen Diethinylaromaten.

2.5 Darstellung von 1,2-Diethinylazulen (62)

Das 2-(Trimethylsilylethinyl)azulen (**58**) bot sich als Edukt zur Darstellung mehrfach ethinylsubstituierter Azulene, wie beispielsweise des 1,2-Diethinylazulens (**62**) an. So sollte eine *Hagihara-Sonogashira*-Kupplung[50] des bei der Reaktion von **58** mit einem Äquivalent N-Iodsuccinimid zu erwartenden 1-Iod-2-(trimethylsilylethinyl)azulens (**60**) mit Trimethylsilylacetylen zum 1,2-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**61**) und dessen anschließende Entschützung zum 1,2-Diethinylazulen **62** führen.



Da damit zu rechnen war, daß das 1-Iod-2-(trimethylsilylethinyl)azulen (**60**) gleich dem 1-Iodazulen (**43**) zur Zersetzung neigt, wurde nach Umsetzung des 2-(Trimethylsilylethinyl)azulens (**58**) mit einem Äquivalent N-Iodsuccinimid bei 0 °C auf eine Isolierung und Charakterisierung der Mono-Iod-Verbindung **60** verzichtet* und diese unmittelbar mit Trimethylsilylacetylen nach *Sonogashira*[50] umgesetzt. In der Tat erhielt man auf diese Weise das 1,2-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**61**) in einer auf 2-(Trimethylsilylethinyl)azulen (**58**) bezogenen Ausbeute von 75% d. Th.. Vermutlich aufgrund geringer, chromatographisch nicht abtrennbarer Verunreinigungen an 1-Iod-2-(trimethylsilylethinyl)azulen (**60**) und 1,3-Diiod-2-(trimethylsilylethinyl)azulen (**63**) fiel das 1,2-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**61**) als grünblaues, nicht analysenreines Öl an. Strukturbeweisend für das Diethinylazulen **61** sind neben den Massen- und UV/Vis-Spektren vor allem NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen. So zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum neben den π-Perimeterprotonen-Signalen zwei unterschiedliche Resonanzen für die beiden Trimethylsilylgruppen bei δ_H = 0.30 und 0.32. Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man ebenfalls zwei Signale für die Trimethylsilyl-Schutzgruppen bei δ_C = 0.24 bzw. 0.55 sowie vier Kohlenstoff-Resonanzsignale im Bereich von δ_C = 99.79 - 104.91, die den acetylenischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Im IR-Spektrum von **61** kann man die typische acetylenische Schwingungsbande bei $\tilde{\nu}$ = 2142 cm^{-1} erkennen. **13**

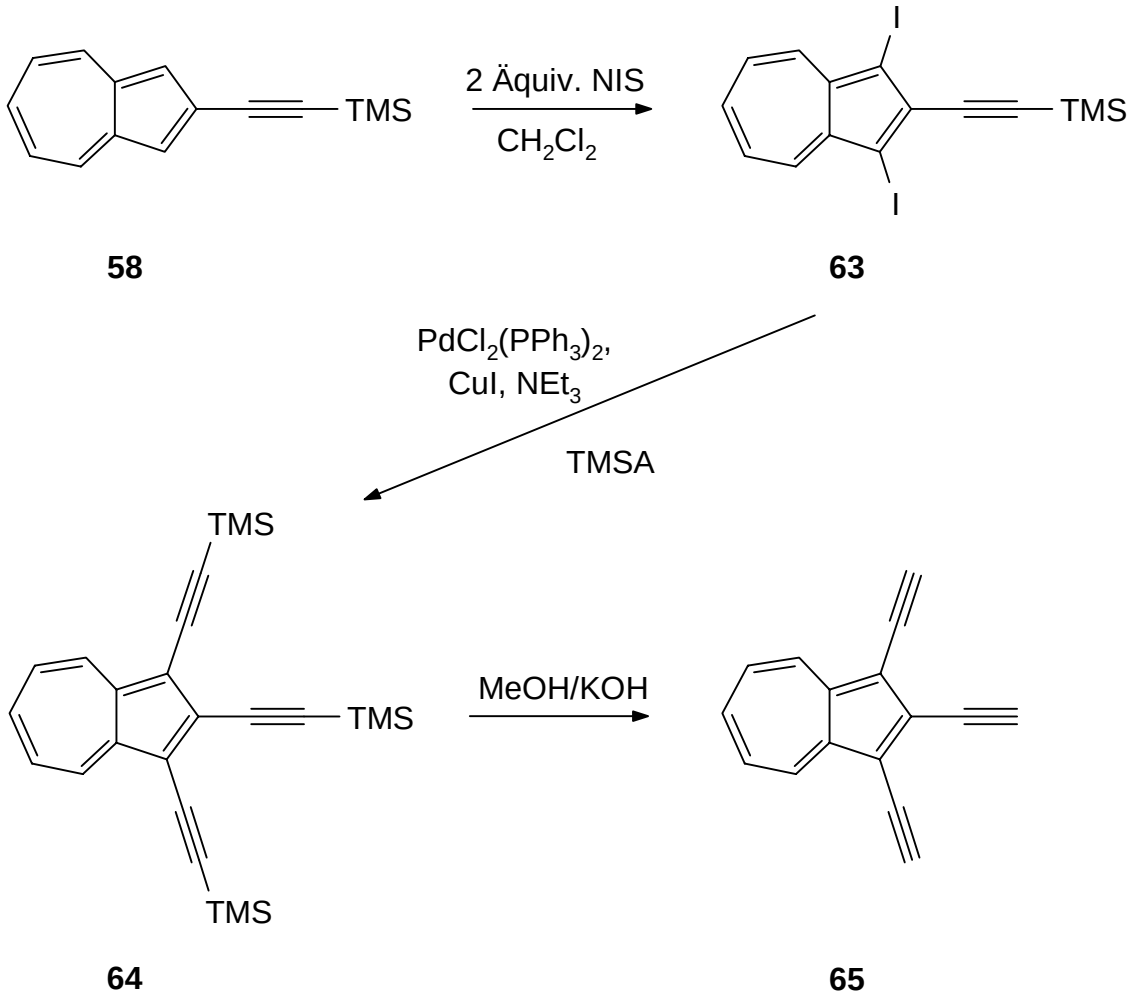
Die Entschützung des 1,2-Bis(trimethylsilylethinyl)azulens (**61**) mit Kaliumhydroxid in Methanol führte mit quantitativer Ausbeute erwartungsgemäß zum 1,2-Diethinylazulen (**62**), das dabei als grüne Kristalle vom Schmelzpunkt 77 - 78 °C (Zers.), die sich an der Luft bei Raumtemperatur schnell zu einer schwarzen, in Standardlösungsmitteln unlöslichen, nicht identifizierbaren Masse zersetzten, erhalten wurde. Die Struktur des Kohlenwasserstoffs **62** konnte durch die üblichen spektroskopischen Methoden gesichert werden. Die Signale der terminalen acetylenischen Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum weisen nur eine geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebung (δ_H = 3.68 bzw. 3.71) auf, während im IR-Spektrum jeweils nur eine Schwingungsbande für die -C≡C-H- und -C≡C-Schwingungen bei $\tilde{\nu}$ = 3284 cm^{-1} bzw. 2095 cm^{-1} zu finden ist. **14**

* Die Bildung von **60** durch Umsetzung von **58** mit einem Äquivalent N-Iodsuccinimid bei 0 °C wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt.

Nachdem sich somit das Syntheseverfahren auch zur Darstellung der im Fünfring zweifach ethinylsubstituierten Azulene **41** und **62** bewährt hatte, sollte geprüft werden, ob auf diese Weise auch das 1,2,3-Triethinylazulen (**65**) zugänglich ist.

2.6 Darstellung von 1,2,3-Triethinylazulen (65)

Die Synthese des Kohlenwasserstoffs **65** sollte durch Umsetzung des 2-(Trimethylsilylethinyl)azulens (**58**) mit 2 Äquivalenten N-Iodsuccinimid über das Diiodazulen **63**, anschließende Kupplung mit Trimethylsilylacetylen und Entschützung möglich sein.



Tatsächlich erhielt man bei der Umsetzung des 2-(Trimethylsilylethinyl)azulens (**58**) mit zwei Äquivalenten N-Iodsuccinimid das 1,3-Diiodazulen-Derivat **63** als dunkle, blaugrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 115 - 117 °C (Zers.) analysenrein in einer Ausbeute von 78%. Die anschließende Umsetzung mit Trimethylsilylacetylen in

Triethylamin unter Zusatz von $PdCl_2(PPh_3)_2$ und CuI lieferte erwartungsgemäß das 1,2,3-Tris(trimethylsilylethinyl)azulen (**64**) in einer Ausbeute von 80% als dunkelgrüne, rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 178 - 181 °C (Zers.). Die Struktur des neuartigen triethinylierten Azulens **64** konnte durch spektroskopische Messungen sowie eine CH-Analyse gesichert werden. Auffallend im IR-Spektrum von **64** ist die hohe Intensität der -C≡C-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}$ = 2146 cm^{-1}. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man neben den zwei Signalen der TMS-Schutzgruppen nur drei Signale für die Siebenringprotonen.

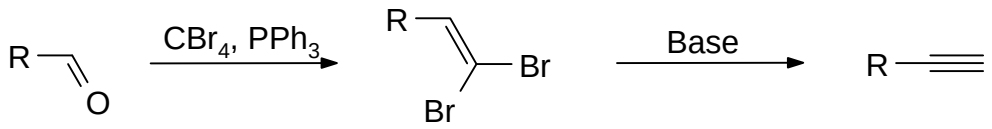
Um den gewünschten Kohlenwasserstoff **65** zu erhalten, wurde das Triethinylazulen **64** mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Nach chromatographischer Aufarbeitung schied sich aus der blaugrünen Lösung beim Abdestillieren des Lösungsmittels allmählich ein schwarzer, unlöslicher Feststoff ab. Wurde die Lösung jedoch bei Temperaturen unter 0 °C eingeengt, so ließ sich das gewünschte 1,2,3-Triethinylazulen (**65**) als grüne, kristalline Substanz, die sich bei 79 - 80 °C zersetzt, isolieren. Die Struktur des Kohlenwasserstoffs **65**, mit einem Kohlenstoffanteil von 96%, konnte durch spektroskopische Messungen eindeutig sichergestellt werden. Aufgrund der hohen Zersetzungstendenz von **65** gelang es nicht, einen KBr-Pressling zur Aufnahme eines IR-Festkörperspektrums anzufertigen. Ein daher in Dichlormethan aufgenommenes IR-Spektrum von **65** weist die charakteristischen -C≡C-H und -C≡C-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu}$ = 3303 und 2098 cm^{-1} auf. Lösungen von **65** lassen sich bei -50 °C im Dunkeln mehrere Monate lagern.

17

2.7 Darstellung von 5,7-Diethinylazulen (75)

Nach der erfolgreichen Darstellung der beschriebenen in 1-, 2- und/oder 3-Stellung ethinyl-substituierten Azulene **24**, **41**, **59**, **62** und **65** war es von Interesse zu prüfen, ob Ethinylgruppen auch in den siebengliedrigen Ring des Azulensystems eingeführt werden können, und welchen Einfluß diese auf die Eigenschaften des Azulensystems ausüben. Dazu mußte jedoch ein zur Darstellung der Acetylene **24**, **41**, **59**, **62** und **65** nach *Hagihara* und *Sonogashira*[50] alternativer Syntheseweg gefunden werden, da Azulene mit Iod-Substituenten im siebengliedrigen Ring bislang nahezu unbekannt bzw. nur aufwendig und in geringen Mengen zugänglich sind.[64]

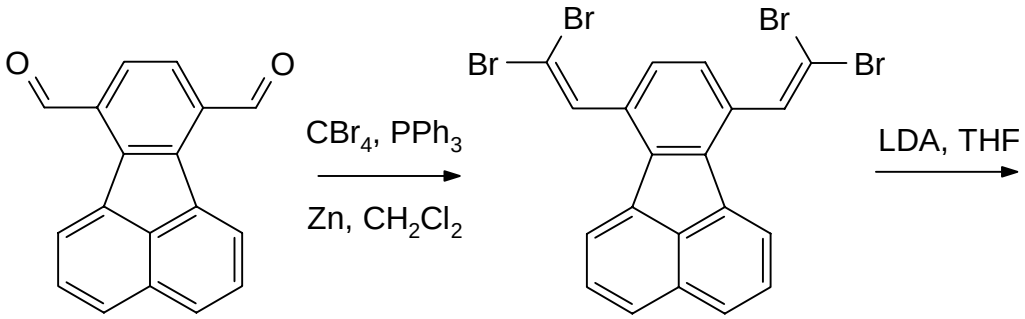
Eine häufig angewendete Methode zur Darstellung von Aryl-ethinen bietet neben der Kupplung von Iodarylen mit Trimethylsilylacetylen und anschließender Desilylierung die Methode von *Corey* und *Fuchs*[38], bei der nach einer der Wittig-Reaktion analogen Olefinsynthese, durch Umsetzung eines Aldehyds **66** mit Tetrabrommethan und Triphenylphosphan, das resultierende Dibromolefin **67** mit Basen in ein Acetylen **68** übergeführt wird.



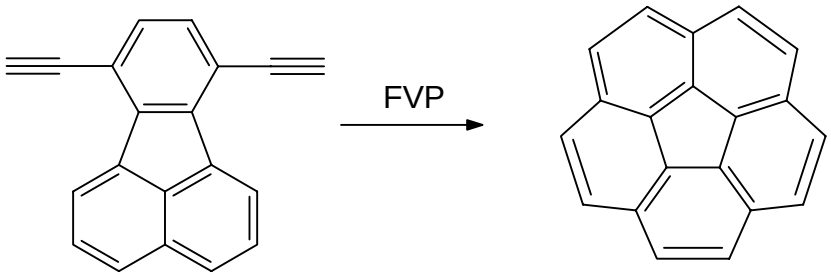
66 **67** **68**

R = z.B. Aromat

Scott et al.[42a] wendeten diese Methode u.a. zur Darstellung des Diacetylens **71**, einer Vorstufe bei der Synthese von Corannulen **72**, an, indem sie zunächst den Dialdehyd **69** in das Tetrabromdiolefin **70** und dieses anschließend mit LDA in den Kohlenwasserstoff **71** überführten.

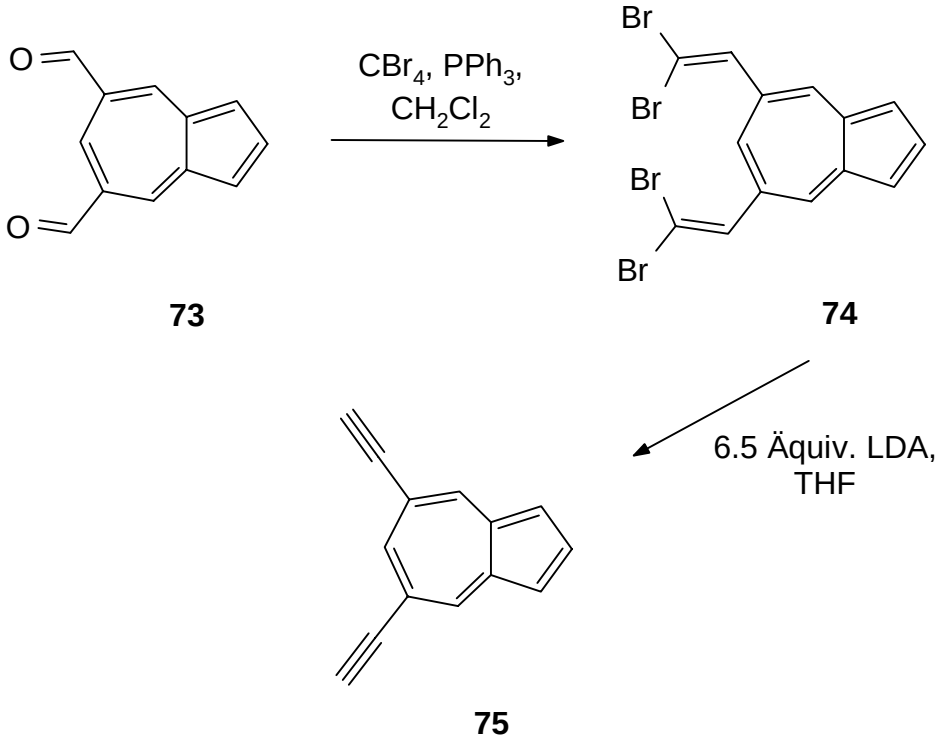


69 **70**



71 **72**

Nach diesen Befunden sollte geprüft werden, ob sich auch das nach *Schmitt*[65] und *Jutz et al.*[66] aus Heptamethiniumsalzen und Glutaconsäurediethylester erhältliche 5,7-Diformylazulen (**73**) auf analogem Weg in das Tetrabromolefin **74** und dieses anschließend in das 5,7-Diethinylazulen **75** überführen läßt.



Tatsächlich konnte durch Umsetzung von 5,7-Diformylazulen (**73**) mit **18**
Tetrabrommethan und Triphenylphosphan das Tetrabromolefin **74** in einer Ausbeute von 70% als blaugrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 90 - 91 °C (Zers.) analysenrein erhalten werden. Charakteristisch für das Olefin **74** ist in erster Linie das ^{1}H-NMR-Spektrum, welches das für in 5,7-Stellung symmetrisch substituierte Azulene typische Signalmuster sowie zusätzlich bei $\delta_H = 7.67$ ein Singulett für die beiden olefinischen Protonen aufweist. Auffallend im Massenspektrum von **74** ist der intensivste Fragmentierungspeak bei m/z = 176, der dem Molekulargewicht des gewünschten Kohlenwasserstoffs **75** entspricht. So lieferte auch die anschließende Umsetzung des **19**
Tetrabromazulens **74** mit 6.5 Äquivalenten LDA tatsächlich bereits bei -90 °C innerhalb weniger Minuten in einer Ausbeute von 89% das gewünschte 5,7-Diethinylazulen (**75**) als türkisfarbene Kristalle vom Schmelzpunkt 81 - 82 °C, dessen Struktur durch spektroskopische Methoden gesichert wurde. Damit konnte ein weiterer Zugang zu Ethinylazulenen über die gut zugänglichen Formylazulene erschlossen werden.

3 Spektroskopische Eigenschaften ethinyl-substituierter Azulene

Nachdem durch *Sonogashira*-Kupplung[50] und *Corey-Fuchs*-Reaktion[38] mehrere Ethinylazulene in einfacher Weise dargestellt werden konnten, war es von Interesse, den Einfluß von Ethinyl-Gruppen auf das Azulensystem in Abhängigkeit von deren Position zu untersuchen. Wertvolle Informationen waren dabei von den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren sowie den UV/Vis-Spektren zu erwarten.

3.1 ^{1}H-NMR-spektroskopische Eigenschaften ethinyl-substituierter Azulene

Die ^{1}H-NMR-Resonanzen der π-Perimeterprotonen der 1,3-Diethinylazulene (Tabelle 2 - 4) weisen im Vergleich zum Azulen (**5**) einen Tieffeldshift von 0.08 - 0.39 ppm auf. Am stärksten ist dieser bei den Protonen in Nachbarstellung zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung ausgeprägt, die unmittelbar unter dem Einfluß des Anisotropiekegels stehen.

Interessant ist ein in Abbildung 1 wiedergegebener Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren des 1,3-Diethinylazulens (**41**) und 5,7-Diethinylazulens (**75**). Deutlich ist zu erkennen, daß die Lage des Signals des Protons in der 2-Position aufgrund des nicht vorhandenen anisotropen Entschirmungseffekt der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung im 5,7-Diethinylazulen (**75**) im Vergleich zum 1,3-Diethinylazulen (**41**) (δ_{2-H} = 8.00) geringfügig zu höherem Feld nach δ_{2-H} = 7.92 verschoben ist, wohingegen umgekehrt für die Signallage des 6-H-Atoms durch die flankierenden Ethinylfunktionen in 5- und 7-Position ein deutlicher Tieffeldshift von δ_{6-H} = 7.62 im 1,3-Diethinylazulen (**41**) nach δ_{6-H} = 8.01 im 5,7-Diethinylazulen (**75**) zu beobachten ist. Die Lage der 4-/8-H-Resonanzen ist bei beiden Kohlenwasserstoffen **41** und **75** nahezu identisch.

Wie man Abbildung 1 ebenfalls entnehmen kann, erscheint das Resonanzsignal des acetylenischen Protons beim 5,7-Diethinylazulen (**75**) interessanterweise bei deutlich höherem Feld ($\delta_{-C\equiv C-H}$ = 3.12) als das entsprechende Signal beim 1,3-Diethinylazulen (**41**) ($\delta_{-C\equiv C-H}$ = 3.45).

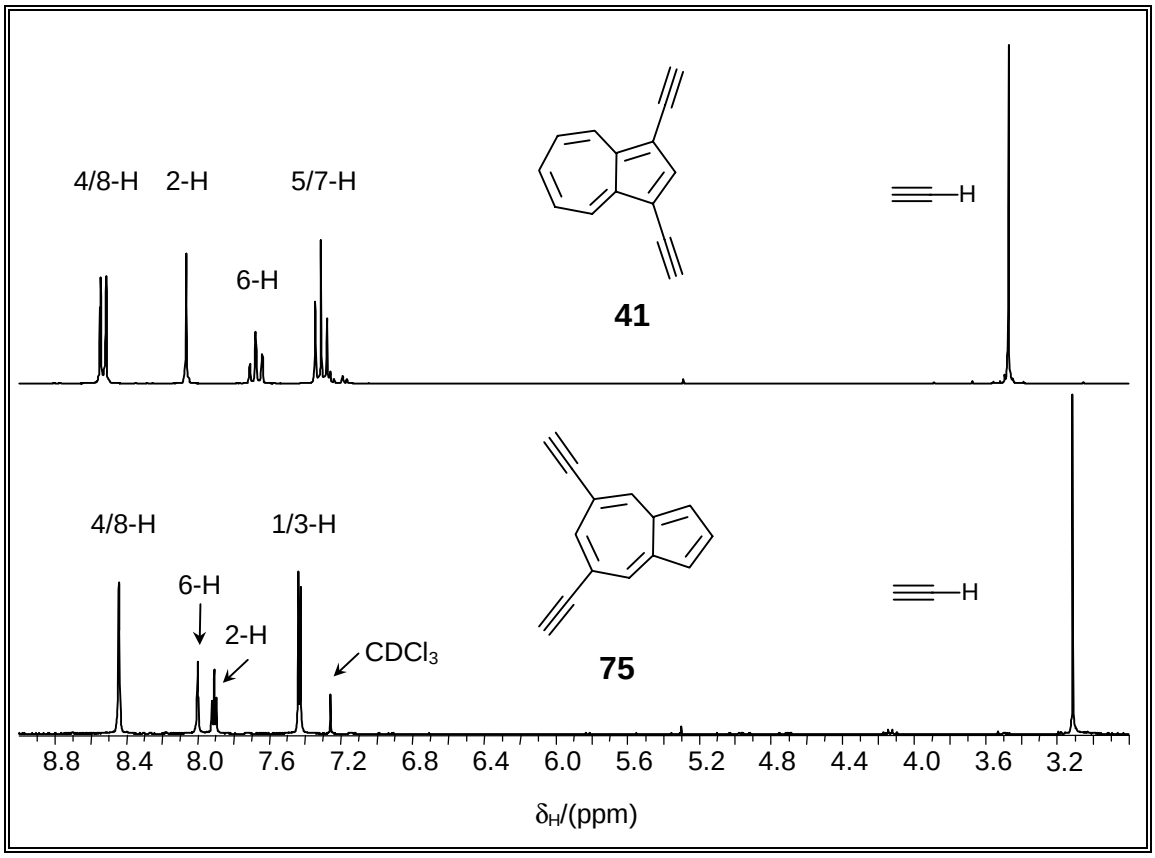


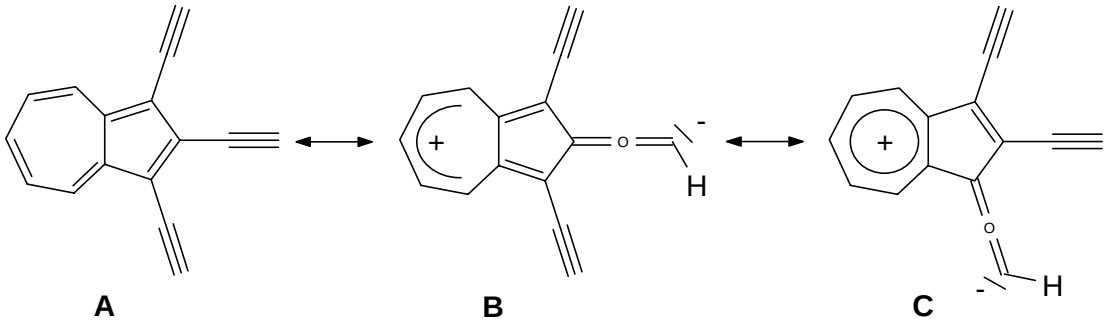
Abbildung 1: 300-MHz-^{1}H-NMR-Spektren des 1,3-Diethinylazulens (**41**) und 5,7-Diethinylazulens (**75**) in $CDCl_3$.

Die ^{1}H-NMR-Resonanzfrequenzen der terminalen Acetylenprotonen im 1-Ethinylazulen (**24**) und 2-Ethinylazulen (**59**) unterscheiden sich nur geringfügig (**24**: $\delta_{\text{-C≡C-H}}$ = 3.51; **59**: $\delta_{\text{-C≡C-H}}$ = 3.52), während die entsprechenden Signale beim 1,2-Diethinylazulen (**62**) und 1,2,3-Triethinylazulen (**65**) infolge einer gegenseitigen anisotropen Entschirmung der zueinander benachbarten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungssysteme zu tieferem Feld verschoben sind. Besonders deutlich wird dieser Effekt durch die extreme Tieffeldverschiebung des Signals des Protons der Ethinylgruppe in 2-Position des 1,2,3-Triethinylazulens (**65**) ($\delta_{\text{-C≡C-H}}$ = 3.90), das durch zwei acetylenische Bindungssysteme beeinflußt wird.

3.2 ^{13}C-NMR-spektroskopische Eigenschaften ethinyl-substituierter Azulene

Ebenso wie die Resonanzen der π-Perimeterprotonen in den ^{1}H-NMR-Spektren der 1,3-Diethinylazulene sind auch die Signale der Kohlenstoffatome des Azulensystems in den ^{13}C-NMR-Spektren nach tieferem Feld als beim unsubstituierten Grundkörper **5** verschoben (Tabelle 2 - 4). Eine Ausnahme bilden die Resonanzsignale der ethinyl-substituierten Kohlenstoffatome, die eine Hochfeldverschiebung erfahren.

Die in 1-, 2- und/oder 3-Stellung ethinyl-substituierten Azulene lassen sich aufgrund der leichten Polarisierbarkeit des Azulens z.B. im Falle des 1,2,3-Triethinylazulens (**65**) durch die Resonanzstrukturen **A**, **B** bzw. **C** beschreiben.



A **B** **C**

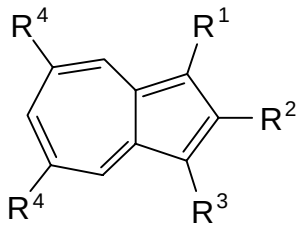
65

Infolge dieser Resonanzmöglichkeit sollten Ethinyl-Substituenten am Fünfring des Azulens in Analogie zu Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften eine zunehmende Polarisierung des Azulensystems im Sinne einer Erhöhung der Elektronendichte im Fünfring und einer Erniedrigung der Elektronendichte im Siebenring bewirken. Ethinyl-Substituenten in der 1-/3-Position sollten hierbei aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung einer energetisch günstigen Tropylium-Kation-Teilstruktur (**65 C**) eine stärkere Auswirkung auf die Elektronenverteilung innerhalb des Bicylus‘ **5** haben als Ethinyl-Substituenten in 2-Position, bei denen die positive Partialladung lediglich durch ein Pentadienylsystem stabilisiert werden kann (**65 B**).

Für qualitative Aussagen über die π-Elektronendichten an den einzelnen Positionen des Siebenrings des Azulensystems eignen sich ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten, da diese stark auf Änderungen der Ladungsdichte ansprechen, gleichzeitig jedoch durch diamagnetische Ringstromeffekte kaum beeinflußt werden.[15,67] Daher sollten die

chemischen Verschiebungen der ^{13}C-Signale der Ethinylazulene **24**, **41**, **59**, **62** , **65** und **75** Hinweise auf das Ausmaß der Ladungsdelokalisation im Sinne der Grenzstrukturen **A**, **B** bzw. **C** geben. Der Vergleich der ^{13}C-NMR-Daten der Ethinylazulene mit denen des Azulens (**5**) zeigt dabei, daß die schrittweise Einführung von Ethinylsubstituenten in den Fünfring in der Tat mit einer zunehmenden Tieffeldverschiebung aller Siebenringkohlenstoffatom-Resonanzen verbunden ist. Die Einführung der Ethinylfunktion in 5-/7-Position führt ebenfalls zu einer Tieffeldverschiebung der benachbarten 4-/8- und 6-Kohlenstoffatomresonanzen, jedoch erfolgt für die Signallagen de 4a/8a-Brückenkopf-Kohlenstoffatome ein deutlicher Hochfeldshift. In Abbildung 2 sind die ^{13}C-NMR-spektroskopischen Verschiebungen schematisch für die „symmetrischen“ Ethinylazulene **41**, **59**, **65** und **75** sowie das Azulen (**5**) zusammengestellt.

Als Folge des (anhand der Resonanzstrukturen **65B** und **65C** verdeutlichten) „elektronenziehenden“ Effektes der Ethinyl-Substituenten und der daraus bedingten Zunahme der Elektronendichte im Fünfring des Azulensystems, sollte gleichzeitig eine Abnahme der Elektronendichte im Siebenring des Azulengrundkörpers **5** resultieren. Dadurch sollte die Polarisierung des bicyclischen Systems **5** mit steigender Anzahl der Ethinyl-Substituenten im Fünfring zunehmen. Als qualitatives Maß für die Abschätzung des Dipolcharakters des Azulens (**5**) und seiner Substitutionsprodukte wird oftmals die Differenz $\delta_{C\text{-}Diff.}$ der durchschnittlichen ^{13}C-Verschiebungen der Kohlenstoffatome im Siebenring ($\delta_{C\text{-}7\text{-}Ring}$) und Fünfring ($\delta_{C\text{-}5\text{-}Ring}$) herangezogen[67c]. So beträgt z.B. der Wert für die durchschnittliche chemische ^{13}C-Verschiebung im Siebenring des Azulens (**5**) $\delta_{C\text{-}7\text{-}Ring} = 133.6$ und im Fünfring $\delta_{C\text{-}5\text{-}Ring} = 130.6$, woraus sich eine Differenz von $\delta_{C\text{-}Diff.} = \delta_{C\text{-}7\text{-}Ring} - \delta_{C\text{-}5\text{-}Ring} = 3.0$ ergibt (Tabelle 1). Mit der Einführung von Ethinyl-Gruppen in den Fünfring des Azulens ist eine Vergrößerung von $\delta_{C\text{-}Diff.}$ bis zu einem Wert von $\delta_{C\text{-}Diff.} = 7.8$ beim 1,2,3-Triethinylazulen (**65**) verbunden. Überraschenderweise ergibt sich im Falle des 5,7-Diethinylazulens (**75**) ein negativer $\delta_{C\text{-}Diff.}$-Werte (-0.5 ppm), der sich in erster Linie aus einer starken Erhöhung des $\delta_{C\text{-}5\text{-}Ring}$-Wertes und somit einer Erniedrigung der negativen Ladung im Fünfring des Azulengrundkörpers ergibt.



	24	**59**	**62**	**41**	**65**	**75**
R^1	≡	H	≡	≡	≡	H
R^2	H	≡	≡	H	≡	H
R^3	H	H	H	≡	≡	H
R^4	H	H	H	H	H	≡
$\delta_{C\text{-}7\text{-}Ring}$	135.1	135.6	134.3	135.9	136.3	132.6
$\delta_{C\text{-}5\text{-}Ring}$	130.1	129.5	130.2	128.9	128.4	133.1
$\delta_{C\text{-}Diff.}$ [a]	**5.0**	**6.1**	**4.1**	**7.0**	**7.8**	**-0.5**

Tabelle 1: Durchschnittliche ^{13}C-NMR-Verschiebungen (in ppm; in $CDCl_3$) der Ringkohlenstoffatome im 7-Ring ($\delta_{C\text{-}7\text{-}Ring}$) und 5-Ring ($\delta_{C\text{-}5\text{-}Ring}$) ethinyl-substituierter Azulene. [a] $\delta_{C\text{-}Diff.} = \delta_{C\text{-}7\text{-}Ring} - \delta_{C\text{-}5\text{-}Ring}$.

Die Signale der sp-Kohlenstoffatome der untersuchten Ethinylazulene befinden sich im charakteristischen Bereich zwischen δ_C = 76.0 - 108.4. Die Resonanzen der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome der TMS-geschützten Vertreter (δ_C = 98.7 - 108.4) sind gegenüber denen der terminalen Acetylene (δ_C = 76.0 - 89.1) nach tieferem Feld verschoben. Dieser Effekt läßt sich auf eine Konjugation der d-Orbitale des Siliciums mit den Molekülorbitalen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung zurückführen.

Ähnlich wie im ^{1}H-NMR-Spektrum von 5,7-Diethinylazulen (**75**) das Resonanzsignal des Alkin-Protons bei höherem Feld erscheint als das entsprechende Signal bei den in 1-, 2- und/oder 3-Stellung ethinylsubstituierten Azulenen, findet man auch die Resonanz des terminalen sp-Kohlenstoffatoms bei **75** bei höherem Feld (δ_C = 76.0) im Vergleich zu den anderen untersuchten Ethinylazulenen.

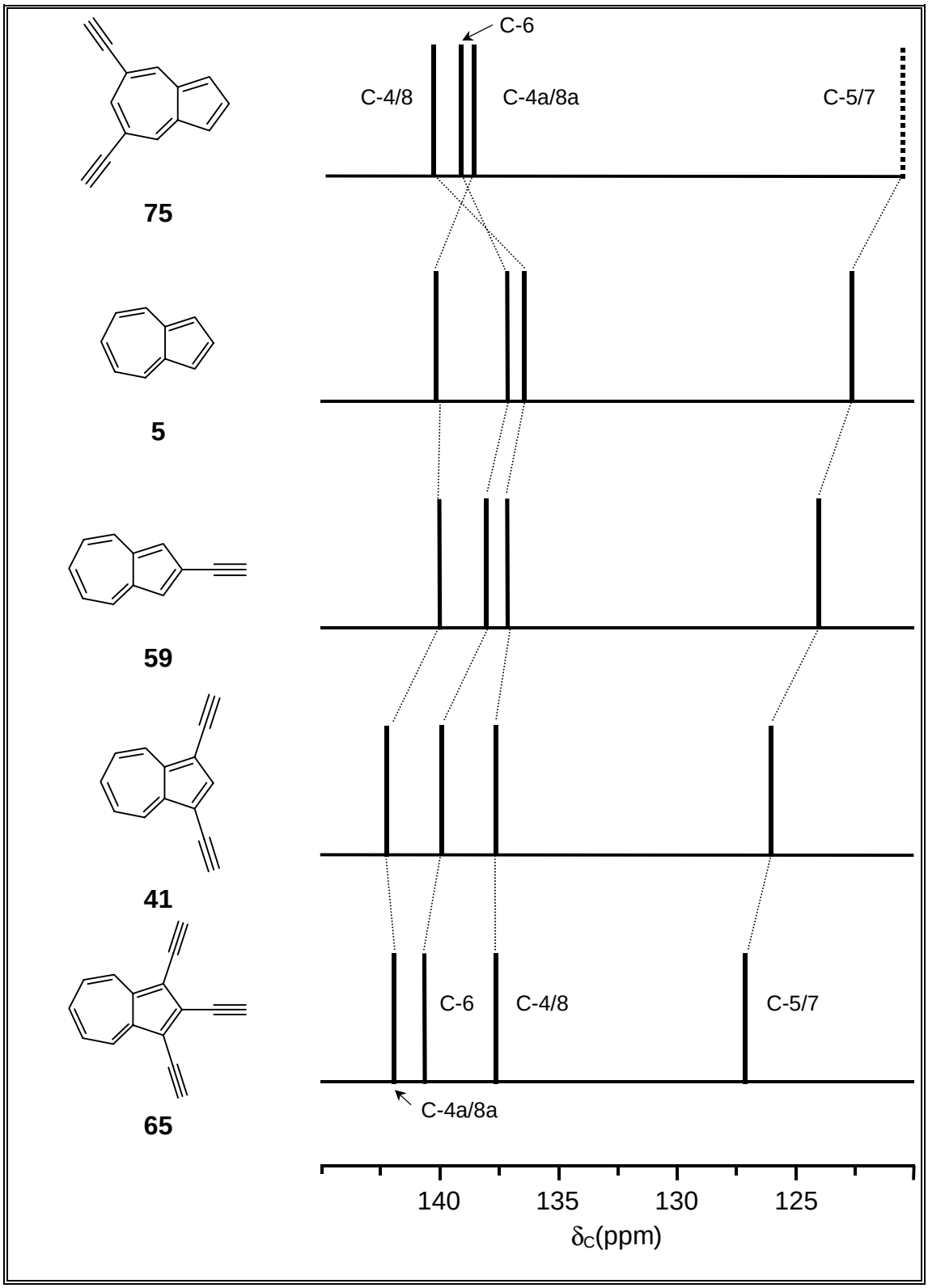
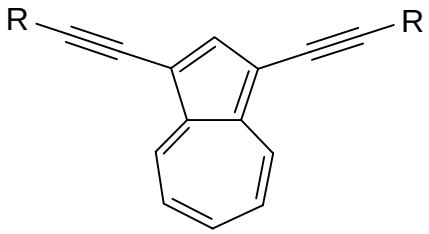
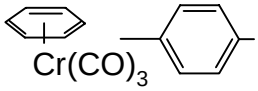
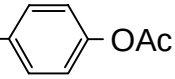


Abbildung 2: Schematischer Vergleich der Lage der ^{13}C-Resonanzen der Siebenringkohlenstoffatome des Azulens (**5**) und der Ethinylazulene **41**, **59**, **65** und **75**[*] in $CDCl_3$.

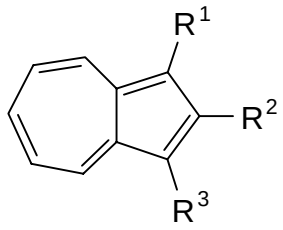
[*] Die ^{13}C-Resonanzen der 5/7-C-Atome von **75** liegen mit δ_C = 115.8 außerhalb des dargestellten Bereichs.



	40	41	51	52	53	56
R =	TMS	H				CH_2OH

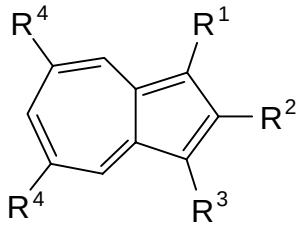
	5[a]	40[a]	41[a]	51[a]	52[b]	53[a]	56[c]
^{1}H-NMR[d]							
2-H	7.92	8.00	8.05	8.13	8.20	8.12	7.87
4/8-H	8.32	8.49	8.49	8.60	8.69	8.58	8.52
5/7-H	7.11	7.31	7.26	-[e]	7.63	7.33	7.31
6-H	7.57	7.68	7.62	7.68	8.02	7.70	7.71
^{13}C-NMR[d]							
-C≡C-	-	98.7/ 100.3	79.1/ 81.1	85.0/ 94.2	84.8/ 92.8	84.9/ 93.2	77.7/ 92.9
1/3-C	118.0	110.2	108.9	110.7	107.9	110.4	109.5
2-C	136.9	142.2	142.4	141.6	142.0	141.4	139.9
4/8-C	136.4	137.0	137.5	137.2	137.8	137.1	135.8
5/7-C	122.6	125.8	126.0	125.8	127.9	125.7	124.2
6-C	137.1	139.9	139.9	140.2	141.0	140.1	139.0
4a/8a-C	140.1	142.2	142.2	143.0	142.2	141.9	140.5
IR (KBr)							
$\tilde{\nu}$(-C≡C-)/cm^{-1}	-	2130	2088	2198	2199	2195	2211

Tabelle 2: Ausgewählte spektroskopische Daten der 1,3-Diethinylazulene **40**, **41**, **51** - **53**, **56** und des Azulens (**5**). [a] in $CDCl_3$; [b] in [D_6]-DMSO; [c] in [D_8]-THF; [d] δ in ppm; [e] durch Phenylsignale überlagert.



	5	58	61	40	64
R^1	H	H	≡—TMS	≡—TMS	≡—TMS
R^2	H	≡—TMS	≡—TMS	H	≡—TMS
R^3	H	H	H	≡—TMS	≡—TMS
^{1}H-NMR[a]					
$Si(CH_3)_3$	-	0.34	0.30/0.32	0.31	0.32/0.33
1-H	7.39	7.45	-	-	-
2-H	7.92	-	-	8.00	-
3-H	7.39	7.45	7.25	-	-
4-H	8.32	8.25	8.06	8.49	8.39
5-H	7.11	7.17	7.08	7.31	7.27
6-H	7.57	7.54	7.46	7.68	7.58
7-H	7.11	7.17	7.17	7.31	7.27
8-H	8.32	8.25	8.41	8.49	8.39
^{13}C-NMR[a]					
$Si(CH_3)_3$	-	0.0	0.2/0.6	0.3	0.1/0.4
C≡C	-	101.2/103.1	99.8/101.4/ 101.6/104.9	98.7/100.3	99.0/100.0/ 101.7/108.4
C-1	118.0	121.0	114.0	110.2	113.4
C-2	136.9	130.2	133.0	142.2	135.9
C-3	118.0	121.0	120.3	110.2	113.4
C-4	136.4	136.8	136.7	137.0	137.2
C-5	122.6	123.9	125.3	125.8	126.7
C-6	137.1	137.7	139.0	139.9	140.0
C-7	122.6	123.9	125.8	125.8	126.7
C-8	136.4	136.8	137.7	137.0	137.2
C-4a/8a	140.1	140.1	140.6/141.6	142.2	141.5

Tabelle 3: ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten der geschützten Ethinylazulene **40**, **58**, **61**, und **64** sowie des Azulens (**5**). [a] in $CDCl_3$/δ in ppm.



	24	**59**	**62**	**41**	**65**	**75**
R^1	≡	H	≡	≡	≡	H
R^2	H	≡	≡	H	≡	H
R^3	H	H	H	≡	≡	H
R^4	H	H	H	H	H	≡
^{1}H-NMR[a]						
C≡C-H	3.51	3.52	3.68/3.71	3.45	3.63/3.90	3.12
1-H	-	7.48	-	-	-	7.45
2-H	8.00	-	-	8.05	-	7.92
3-H	7.29	7.48	7.36	-	-	7.45
4-H	8.20	8.27	8.19	8.49	8.50	8.45
5-H	7.22	7.19	7.21	7.26	7.35	-
6-H	7.64	7.57	7.59	7.62	7.68	8.01
7-H	7.27	7.19	7.26	7.26	7.35	-
8-H	8.60	8.27	8.50	8.49	8.50	8.45
^{13}C-NMR[a]						
C≡***C***-H	81.5	83.0	83.9/86.0	81.1	77.7/84.2	76.0
C≡C-H	80.4	81.8	78.4/80.1	79.1	78.8/89.1	86.8
C-1	109.4	121.0	112.2	108.9	112.1	122.3
C-2	140.0	129.1	131.5	142.4	134.2	143.8
C-3	117.5	121.0	120.5	108.9	112.1	122.3
C-4	136.4	137.1	137.9	137.6	137.6	140.2
C-5	124.4	124.0	125.3	126.0	127.1	115.8
C-6	138.8	138.0	139.6	139.9	140.6	139.1
C-7	124.9	124.0	125.8	126.0	127.1	115.8
C-8	137.5	137.1	137.4	137.6	137.6	140.2
C-4a/8a	141.3/142.1	139.9	141.7	142.2	141.9	138.6

Tabelle 4: ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten der Ethinylazulene **24**, **41**, **59**, **62**, **65** und **75**. [a] in $CDCl_3$/δ in ppm.

3.3 UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften ethinyl-substituierter Azulene

Azulene zeigen in ihren UV/Vis-Spektren im Bereich von λ = 250 - 900 nm zumeist drei intensive π-π*-Banden. Neben einer schwachen Bande zwischen λ = 500 - 900 nm, die als A-Bande bezeichnet wird und für die Farbigkeit der Azulene verantwortlich ist, werden noch zwei weitere Banden zwischen λ = 350 - 400 nm (B-Bande) und λ = 270 - 310 nm (C-Bande) beobachtet.[15]

1941 erkannte *Plattner*[68], daß Substituenten I. Art, wie beispielsweise Alkylsubstituenten, je nach der Substitutionsposition am Azulengrundkörper entweder eine hypsochrome oder eine bathochrome Verschiebung der A-Bande bewirken (Abbildung 3a), und daß die Verschiebungsbeträge sich additiv verhalten. Eine „Umkehrung“ dieser Regel beobachtete *Schmitt*[65] bei Substituenten II. Art. So bewirken Nitrilgruppen in 1-/3- bzw. 5-/7-Stellung im Gegensatz zu Alkylsubstituenten eine hypsochrome und in 2-/6- sowie 4-/8-Stellung eine bathochrome Verschiebung (Abbildung 3b). Dies läßt sich mit Hilfe der Störungstheorie[15] interpretieren, wobei Substituenten als Störung der Elektronenstruktur der Stammverbindung **5** betrachtet werden.

Abbildung 3: Vis-Verschiebungsbeträge [in nm] der A-Bande von a) Mono-Alkyl- ($\lambda_{Alkylazulen}$ - λ_{Azulen}) und b) Mono-Cyanazulenen ($\lambda_{Cyanazulen}$ - λ_{Azulen}).

Über den Einfluß von Ethinylsubstituenten auf die Lichtabsorption des Azulens (**5**) liegen bislang noch keine Daten vor. In den Tabellen 6 und 7 sind die intensivsten längstwelligen Absorptionsbanden der verschiedenen bisher synthetisierten Ethinylazulene aufgelistet und in Abbildung 4, 6 und 7 die Absorptionsspektren im Bereich von λ = 450 - 850 nm wiedergegeben.

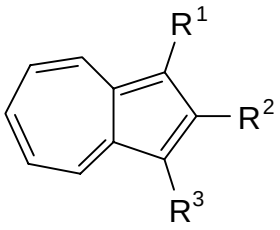
Danach bewirken Ethinylgruppen bzw. (Trimethylsilylethinyl)gruppen in 1-/3-, 2-, und 5-/7-Positionen eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande um $\Delta\lambda = 3 - 66$ nm. Während die Einführung einer Trimethylsilylethinyl- bzw. Ethinylgruppe in 1- bzw. 3-Stellung eine starke bathochrome Verschiebung von $\Delta\lambda = 21$ bzw. 28 nm bewirkt, hat die Ethinylsubstitution in 2-Position mit einer geringfügigen Verschiebung von $\Delta\lambda = 3$ bzw. 5 nm nahezu keinen Einfluß auf die Lage der A-Bande. Die Ethinylfunktion in 5-/7-Stellung führt zu einer bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande um $\Delta\lambda = 10$ nm.

Die durch Einführung der Ethinylfunktion sowohl in 1-/3-/5- und 7-Position als auch in 2-Position beobachteten bathochromen Verschiebungen der A-Banden stehen weder in Einklang mit dem durch Substituenten I. Art noch Substituenten II. Art ausgeübten Einfluß auf die Elektronenspektren des Azulensystems.[15] Vermutlich resultieren diese ungewöhnlichen Effekte aus einem komplizierten Wechselspiel zwischen induktiven und mesomeren Effekten der Ethinylsubstituenten auf die energetische Lage des HOMO's und LUMO's des Azulensystems (siehe Kapitel 4.4; Seite 63ff.).[15]

Zur Prüfung der Gültigkeit der Additivitätsregel nach *Plattner* sind in Tabelle 5 die aus den Inkrementen der Abbildung 8 berechneten Absorptionen den tatsächlich beobachteten Werten gegenübergestellt. Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Absorptionen der Ethinylazulene **41**, **62** und **65** zeigt, daß auch für Fünfring-ethinylierte Azulene die Additivitätsregel von *Plattner*[68] annähernd erfüllt wird.

	$\lambda_{Exp.}$ [nm]	$\lambda_{Ber.}$ [nm]
1,2-Diethinylazulen (**62**)	606	603
1,3-Diethinylazulen (**41**)	620	621
1,2,3-Triethinylazulen (**65**)	627	624

Tabelle 5: Berechnete und beobachtete Hauptmaxima der A-Bande der Ethinylazulene **41**, **62** und **65** in *n*-Hexan.



	5	**58**	**61**	**40**	**64**
R^1	H	H	≡—TMS	≡—TMS	≡—TMS
R^2	H	≡—TMS	≡—TMS	H	≡—TMS
R^3	H	H	H	≡—TMS	≡—TMS
λ_{max} [nm]	579	584	617	632	645
$\Delta\lambda$ [nm]	-	**+5**	**+38**	**+53**	**+66**

Tabelle 6: Hauptmaxima der A-Banden der trimethylsilyl-geschützten Ethinylazulene **40**, **58**, **61** und **64** sowie des Azulens (**5**) in *n*-Hexan.

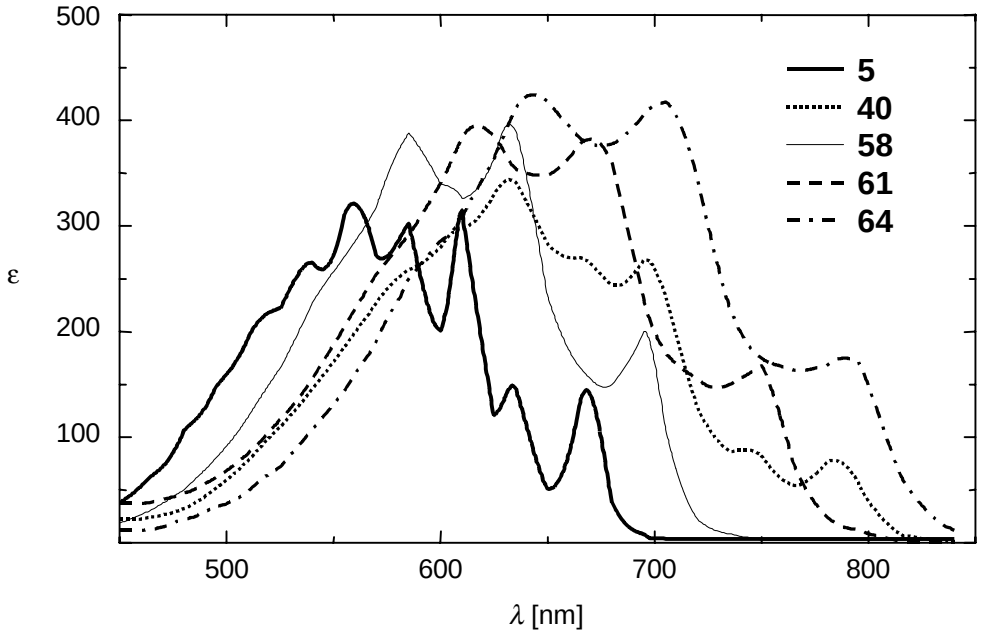


Abbildung 4: Vis-Spektren von **40**, **58**, **61** und **64** sowie des Azulens (**5**) im Bereich von λ = 450 - 850 nm in *n*-Hexan.

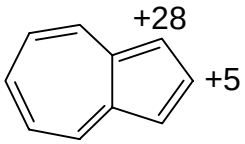
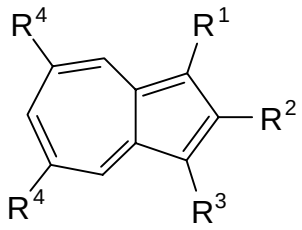


Abbildung 5: Vis-Verschiebungsbeträge [in nm] ($\lambda_{\text{TMS-Ethinylazulen}} - \lambda_{\text{Azulen}}$) der A-Bande von trimethylsilyl-geschützten Ethinylazulenen in *n*-Hexan.



	5	**24**	**59**	**62**	**41**	**65**	**75**
R^1	H	≡	H	≡	≡	≡	H
R^2	H	H	≡	≡	H	≡	H
R^3	H	H	H	H	≡	≡	H
R^4	H	H	H	H	H	H	≡
λ_{max} [nm]	579	602	582	606	621	627	599
$\Delta\lambda$ [nm]	-	**+23**	**+3**	**+27**	**+42**	**+48**	**+20**

Tabelle 7: A-Banden der Ethinylazulene **24**, **41**, **59**, **62**, **65** und **75** sowie des Azulens (**5**) in *n*-Hexan.

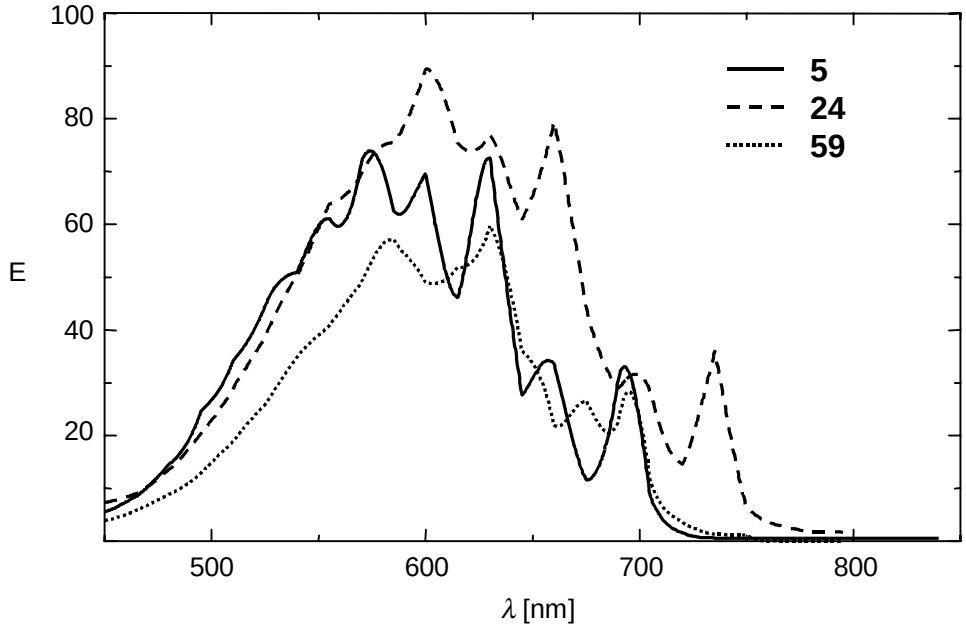


Abbildung 6: Vis-Spektren der Ethinylazulene **24** und **59** sowie des Azulens (**5**) im Bereich von λ = 450 - 850 nm in *n*-Hexan (E = optische Dichte in %).

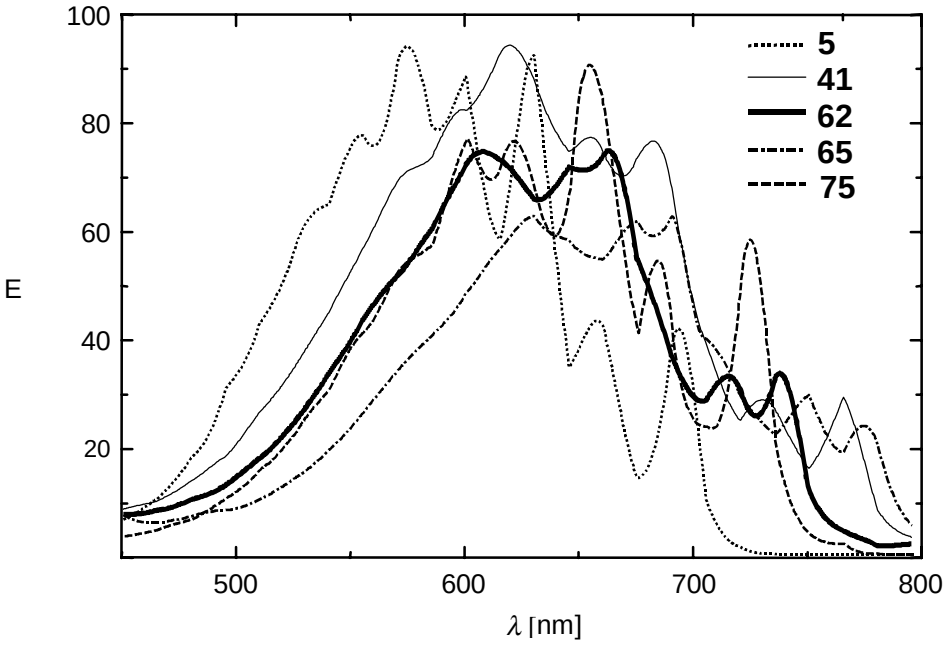


Abbildung 7: Vis-Spektren der Diethinylazulene **41**, **62** und **75**, des Triethinylazulens **65** sowie des Azulens (**5**) im Bereich λ = 450 - 800 nm in *n*-Hexan (E = optische Dichte in %).

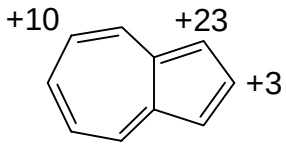
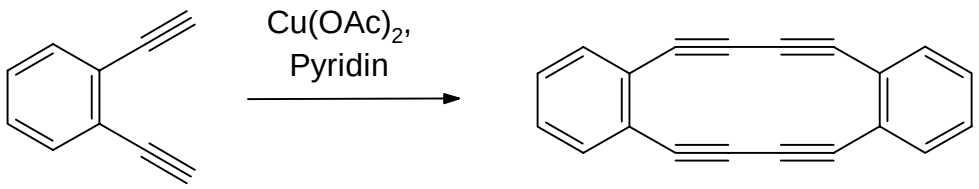


Abbildung 8: Vis-Verschiebungsbeträge [in nm] ($\lambda_{Ethinylazulen}$ - λ_{Azulen}) der A-Bande von Ethinylazulenen in *n*-Hexan.

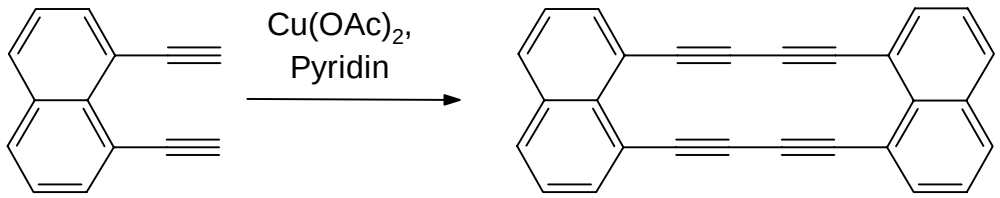
4 Synthese und Eigenschaften von Oligo(1,3-azulenylenethinylen)en

4.1 Versuche zur Darstellung von Oligo(1,3-azulenylenbutadiinylen)en 13

Nachdem mit den vorstehend beschriebenen Synthesen das 1-Ethinylazulen (**24**) und 1,3-Diethinylazulen (**41**) im Gramm-Maßstab zugänglich wurden, war es von Interesse, diese durch oxidative Kupplung in butadiinylen-verbrückte Azulene mit ausgedehnten π-Elektronensystemen zu überführen. So konnten *Sondheimer et al.*[69], *Hay et al.*[27] und *Galbraith et al.*[70] zeigen, daß die oxidative Kupplung terminaler Diacetylene wie z.B. **76** oder **78** zu butadiinylen-verbrückten Phanen, wie den Tetrainen **77** bzw. **79** führt.



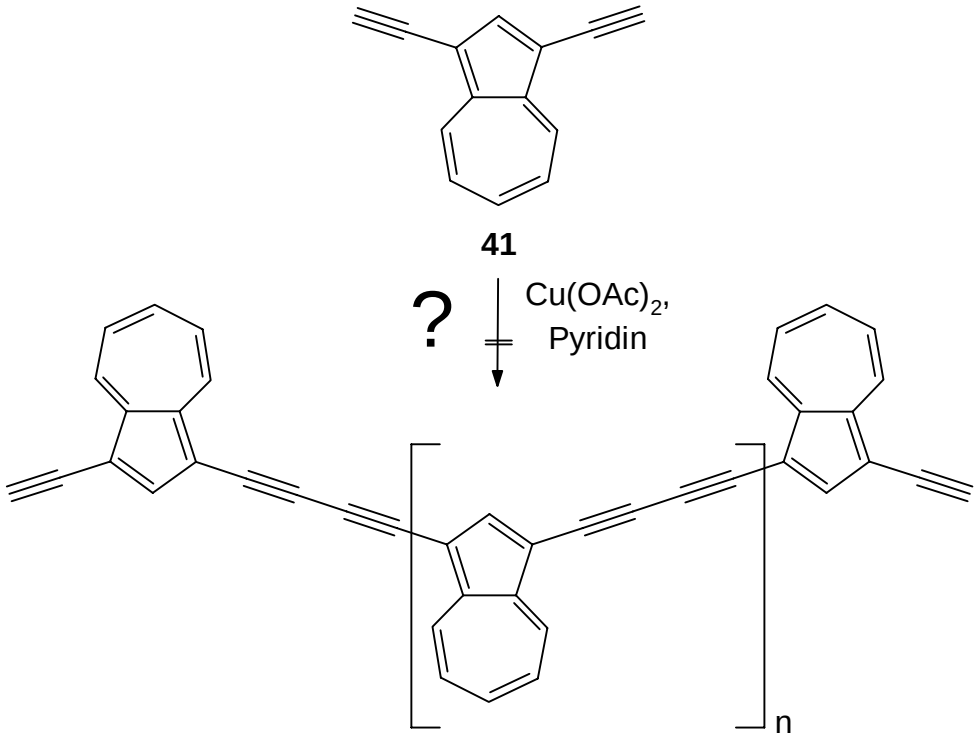
76 **77**



78 **79**

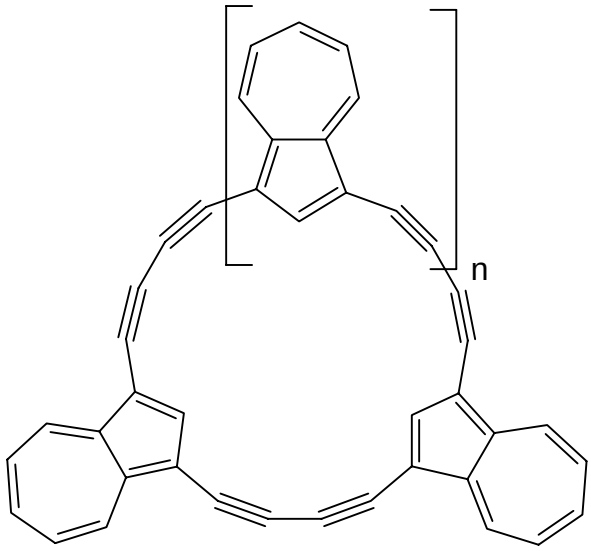
Neben ihrer Eignung als potentielle Vorläufer zur Herstellung neuer Kohlenstoffallotrope[23b,24,71] besitzen derartige cyclische Polyine eine Reihe interessanter Eigenschaften. So bewährten sich beispielsweise Vertreter dieser Substanzklasse als mehrzähnige Liganden, die je nach Ringgröße besonders geringe Abstände zwischen den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen aufweisen und als Template eine Bildung von Übergangsmetall-Clustern ermöglichen können.[72]

In der Hoffnung, ausgehend vom 1,3-Diethinylazulen (**41**) zu linearen bzw. cyclischen butadiinylen-verbrückten Oligoazulenen des Typs **13** bzw. **80** zu gelangen, wurde eine Lösung von 1,3-Diethinylazulen (**41**) in Pyridin unter Anwendung des Verdünnungsprinzips langsam zu einer siedenden Suspension von Kupfer(II)-acetat in Pyridin getropft. **20**



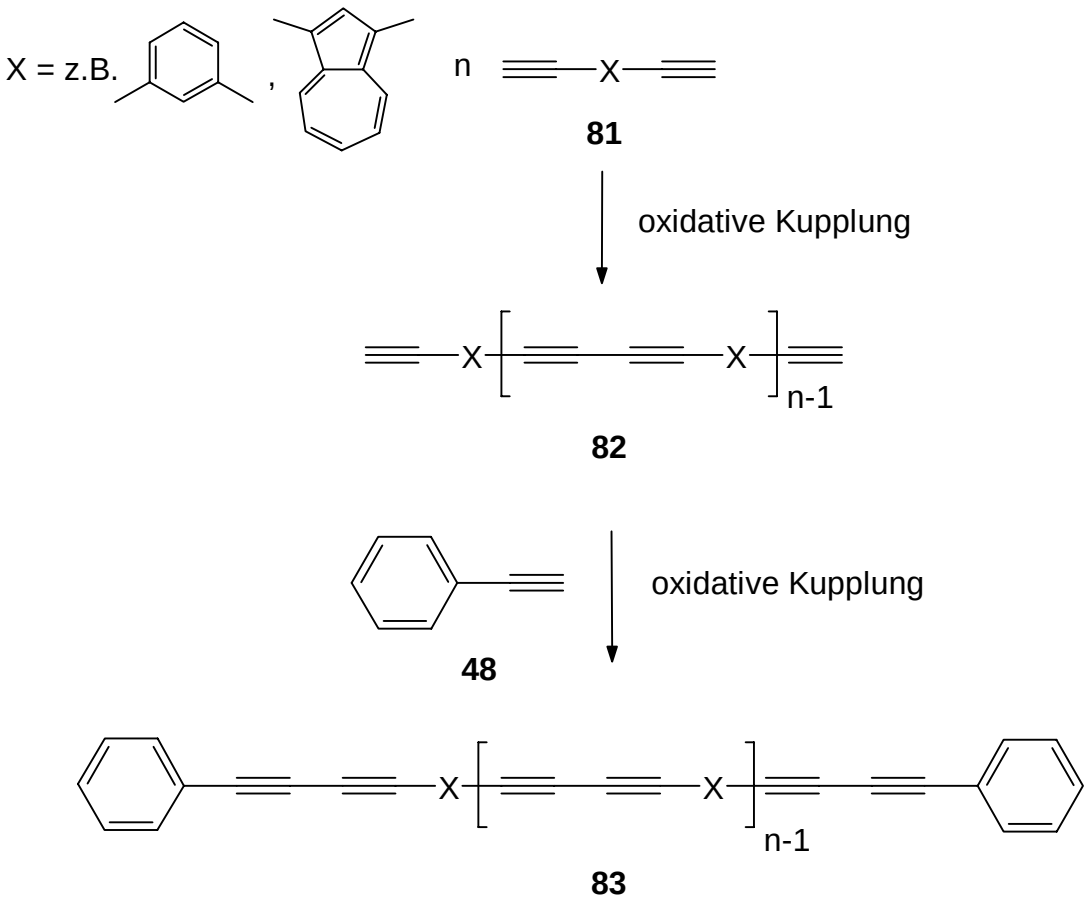
13 n = 0, 1, 2, ...

und/oder



80 n = 0, 1, 2, ...

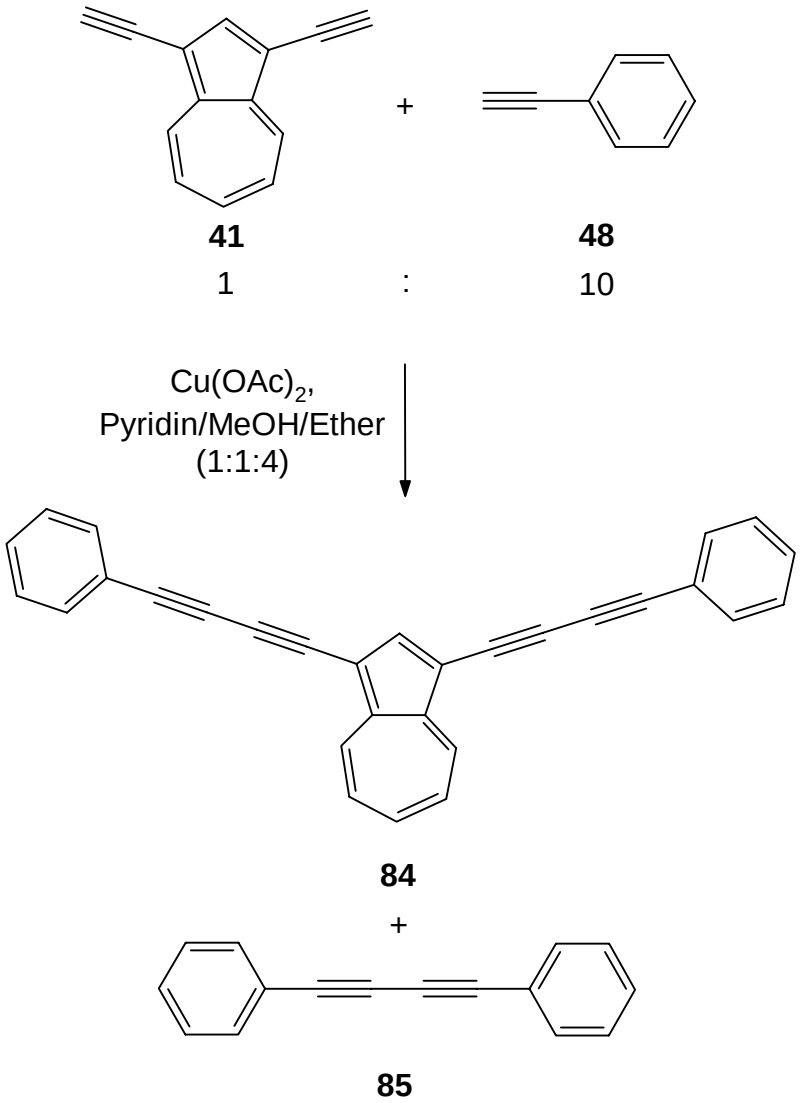
Bereits nach kurzer Zeit trat eine intensive Grünfärbung des Reaktionsgemisches ein, und ein braunschwarzer Film schied sich an der Wand des Reaktionskolbens ab. Nach beendeter Reaktion konnte ein schwarzbrauner Feststoff isoliert werden, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich war und daher nicht charakterisiert werden konnte. Da sowohl cyclische als auch offenkettige höhere Oligomere des Typs **80** und **13** schwerlöslich sein dürften, schien es sinnvoll, in Anlehnung an Untersuchungen von *Diederich et al.*[73], durch sog. „End-Capping"-Reaktionen[74], die in der Polymerchemie zur Kontrolle der Kettenlänge eingesetzt werden, Versuche zur Darstellung niederer, löslicher und damit charakterisierbarer butadiinylen-verbrückter Oligoazulene zu unternehmen. Durch oxidative Kupplung eines geeigneten Diins **81** in Gegenwart geringer Mengen eines terminalen Monoacetylens wie z.B. Phenylacetylen (**48**) sollten die zunächst entstehenden oligomeren, terminalen Diine **82** durch Kupplung mit **48** unter Bildung von ω-Phenyl-butadiinen **83** abgefangen werden.



Um zu prüfen, ob mit Hilfe dieser Methode bei der oxidativen Kupplung des 1,3-Diethinylazulens (**41**) niedermolekulare Oligomere zu erhalten sind, wurde ein Gemisch aus 1,3-Diethinylazulen (**41**) und Phenylacetylen (**48**) im Verhältnis 1:10 langsam zu

21

einer siedenden Suspension von Kupfer(II)-acetat in einem Pyridin/MeOH/Ether-Lösungsmittelgemisch (*Eglington*-Bedingungen[28,70]) getropft, wobei sich die Reaktionsmischung tiefgrün färbte. Nach anschließender Aufarbeitung konnte neben 23% des Dimerisierungsproduktes **85** nur das 1,3-Bis(butadiinylen)azulen **84** in einer Ausbeute von 17% als olivgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 173 - 174 °C (Zers.) erhalten werden. Daneben entstand ein unlösliches höhermolekulares Produktgemisch, aus dem sich jedoch keine definierten Oligomere isolieren ließen.



Die ^{1}H-NMR-spektroskopischen Daten des Kohlenwasserstoffs **84** stimmen weitgehend mit denen des 1,3-Bis[(phen-1-yl)ethinyl]azulens (**51**) überein. Charakteristisch für die Butadiin-Teilstrukturen sind im ^{13}C-NMR-Spektrum die vier Signale der unterschiedlichen acetylenischen Kohlenstoffatome bei δ_C = 74.63, 77.24, 78.64 und 82.91 sowie im IR-Spektrum zwei -C≡C-Streck-

schwingungsbanden bei $\tilde{\nu}$ = 2137 cm^{-1} und 2199 cm^{-1}. Im UV/Vis-Spektrum des Kohlenwasserstoffs **84** ist die A-Bande im Vergleich zu der des ethinylen-verbrückten Kohlenwasserstoff **51** trotz formaler Vergrößerung des π-Konjugationssystems um $\Delta\lambda$ = 16 nm hypsochrom verschoben (**51**: λ_{max} = 632 nm; **84**: λ_{max} = 616 nm), während die B-Bande im Vergleich zu der von **51** um $\Delta\lambda$ = 17 nm (**51**: λ_{max} = 422 nm; **84**: λ_{max} = 439 nm) bathochrom verschoben ist (Abbildung 9).

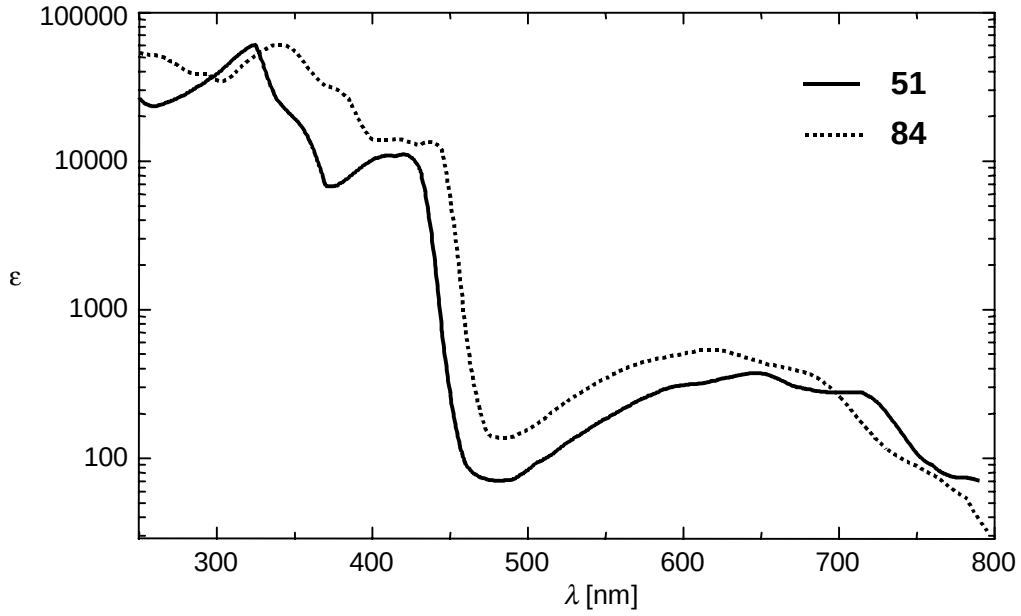
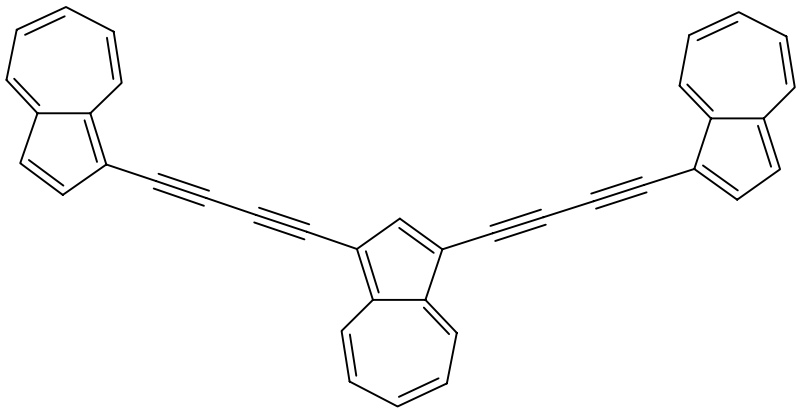


Abbildung 9: UV/Vis-Spektren der Kohlenwasserstoffe **51** und **84** in Dichlormethan.

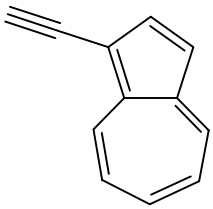
Dieses Ergebnis zeigt, daß höhere butadiinylen-verbrückte Oligoazulene des Typs **13** vermutlich zu schlecht löslich sind, um isoliert und charakterisiert werden zu können. Um diese Überlegung zu überprüfen, sollte versucht werden, durch Verwendung von 1-Ethinylazulen (**24**) anstelle des Phenylacetylens (**48**) als „End-Capping-Reagenz“, das Trisazulen **86** zu synthetisieren.

Zur Darstellung des durch zwei Butadiinylen-Einheiten verbrückten Trisazulens **86** wurden analog zu den oben beschriebenen Versuchsbedingungen 1,3-Diethinylazulen (**41**) und 1-Ethinylazulen (**24**) im Verhältnis 1:10 in einer siedenden Suspension von Kupfer(II)-acetat in einem Pyridin/MeOH/Ether-Lösungsmittelgemisch miteinander umgesetzt.

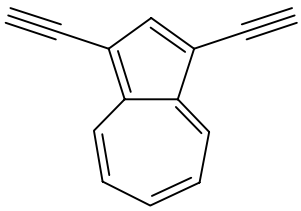


86

$Cu(OAc)_2$,
Pyridin/MeOH/Ether
(1:1:4)



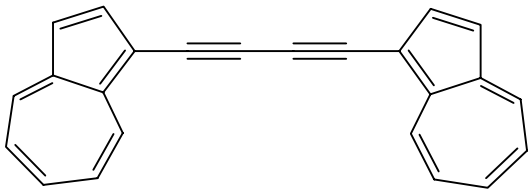
+



24 : **41**

10 : 1

$Cu(OAc)_2$,
Pyridin/MeOH/Ether
(1:1:4)

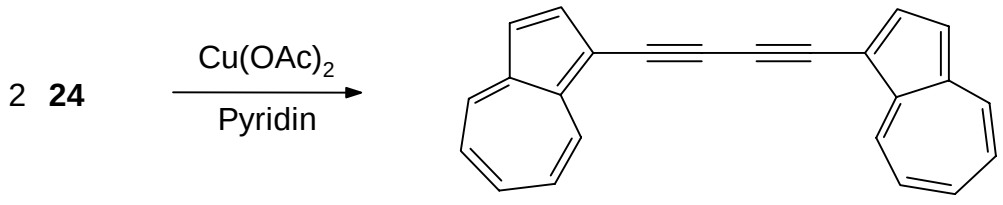


11

Entgegen der Erwartungen konnte jedoch hierbei nicht das gewünschte Tetrain **86** isoliert werden. Neben einem wie bereits zuvor erhaltenen schwarzbraunen, unlöslichen Feststoff ließ sich lediglich das Dimerisierungsprodukt von **24**, das 1,4-Bis(azulen-1-yl)buta-1,3-diin (**11**), als schwarzgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 230 - 232 °C (Zers.)

in einer Ausbeute von 28% erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Struktur des Kohlenwasserstoffs **11** ebenso überein wie dessen Elementaranalyse. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Butadiin-Derivates **11** konnte dessen Reinigung durch Chromatographie nur unter Verwendung großer Lösungsmittelmengen oder aber durch verlustreiches Umkristallisieren erfolgen. Dieser Befund deutet darauf hin, daß das gewünschte trimere Azulen **86** vermutlich nicht mehr ausreichend löslich ist, um in reiner Form isoliert und charakterisiert werden zu können.

Erwartungsgemäß läßt sich das Butadiin **11** auch unmittelbar durch *Eglington*- **23**
Kupplung[28,70] des 1-Ethinylazulens (**24**) in einer Ausbeute von 75% darstellen.

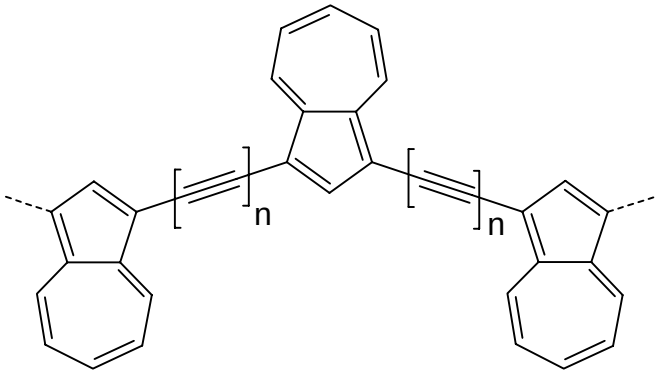


11

Die im Gegensatz zu den blauen Lösungen des 1-Ethinylazulens (**24**) grünen Lösungen des 1,4-Bis(azulen-1-yl)buta-1,3-diins (**11**) weisen im UV/Vis-Spektrum neben einer intensiven Bande bei λ_{max} = 451 nm (ε = 27000) eine Absorption geringer Intensität bei λ_{max} = 602 nm (ε = 1010) auf. Die bathochrome Verschiebung der B-Bande um 74 nm gegenüber der des 1-Ethinylazulens (**24**) steht im Einklang mit Voraussagen der LCAO-MO-Theorie[15] und ist auf eine elektronische Wechselwirkung des ausgedehnten π-Systems der Butadiinylen-Brücke mit den π-Elektronensystemen der Azulengrundkörper zurückzuführen.[15] Auch die A-Bande des Butadiins **11** bei λ_{max} = 602 nm ist im Vergleich zur A-Bande des 1-Ethinylazulens (**24**) um 24 nm langwellig verschoben.

4.2 Versuche zur Darstellung von Oligo(1,3-azulenylenacetylen)en 12

Wie die vorangegangenen Untersuchungen zeigten, lassen sich das 1-Ethinylazulen (**24**) und 1,3-Diethinylazulen (**41**) unter Bedingungen der oxidativen Kupplung erwartungsgemäß in die Butadiin-Derivate **11** und **84** überführen. Die angewendeten Reaktionsbedingungen erlaubten es jedoch trotz des Einsatzes stark verdünnter Eduktlösungen („Verdünnungsprinzip“) nicht, höhere Oligomere zu isolieren. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, daß sich butadiinylen-verbrückte Oligoazulene **13** aufgrund ihrer schlechten Löslichkeiten nicht aus den entstehenden komplexen Reaktionsmischungen isolieren lassen. Um dennoch zu höheren, „acetylenischen Oligoazulenen“ zu gelangen und diese anschließend auch isolieren und charakterisieren zu können, sollte geprüft werden, ob durch Ersatz der Butadiinylen-Teilstücke durch Ethinylen-Einheiten Oligomere des Typs **12** mit günstigeren Löslichkeitseigenschaften zugänglich sind (niedrigerer Kohlenstoffgehalt als die Oligomeren des Typs **13**).



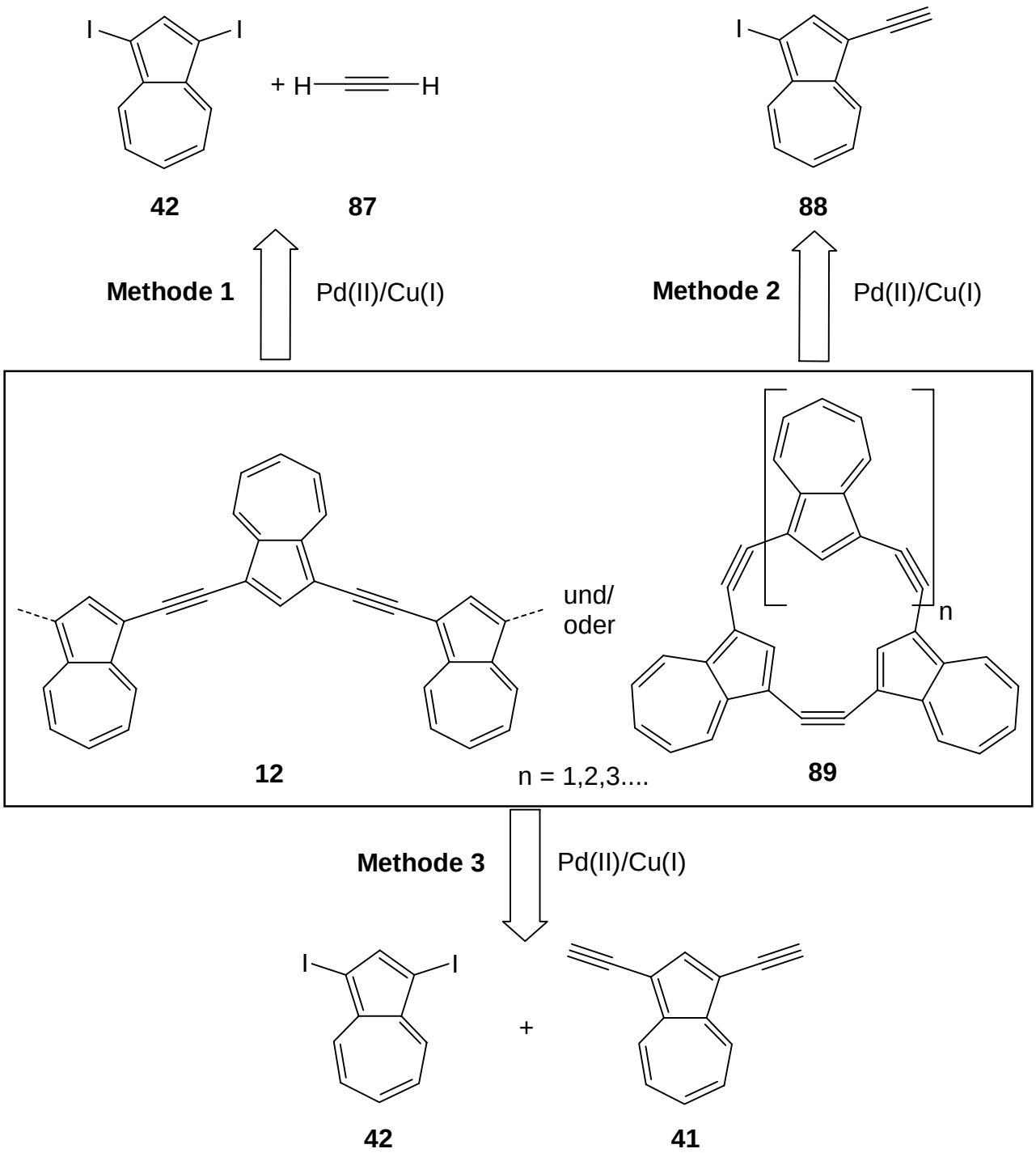
12: n = 1
13: n = 2

Eine Synthese ethinylen-verbrückter Polyazulene **12** sollte nach retrosynthetischen Überlegungen auf drei verschiedenen Wegen erfolgen:

Methode 1: Durch Pd(II)-/Cu(I)-katalysierte Kupplung von Acetylen (**87**) mit 1,3-Diiodazulen (**42**)[75a]

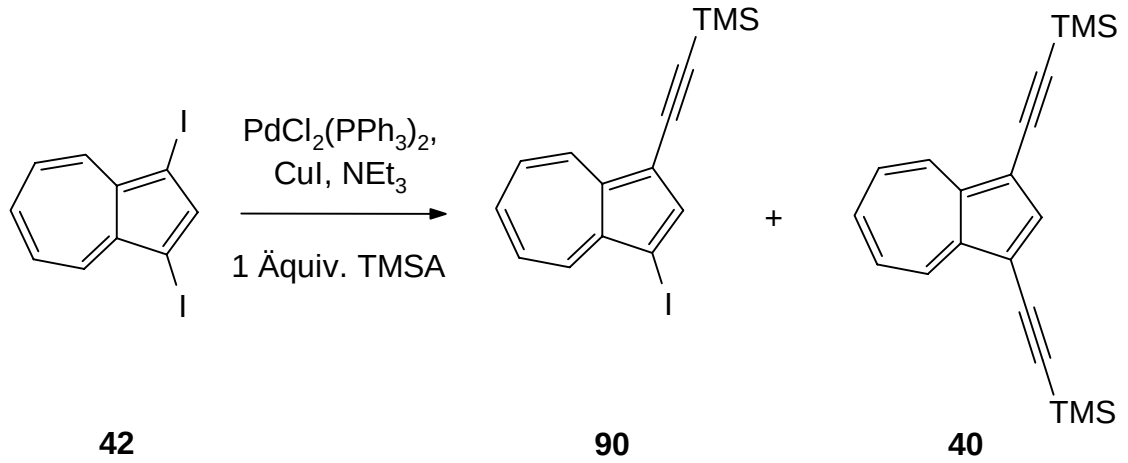
Methode 2: Durch Pd(II)-/Cu(I)-katalysierte Kupplung von 3-Ethinyl-1-iodazulen (**88**)

Methode 3: Durch Pd(II)-/Cu(I)-katalysierte Kupplung von 1,3-Diethinylazulen (**41**) mit 1,3-Diiodazulen (**42**).[10g,75b,75c]



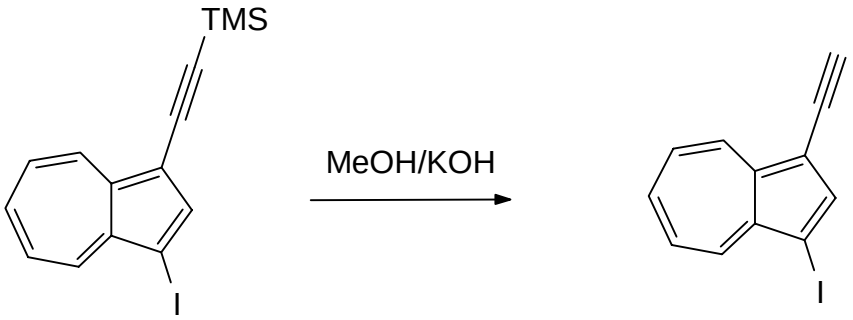
In allen drei Fällen könnten grundsätzlich auch ethinylen-verbrückte Azulenophane **89** gebildet werden. Da bei einer Kreuzkupplung unter *Sonogashira*-Bedingungen[50] von Acetylen (**87**) mit 1,3-Diiodazulen (**42**) (Methode 1) in Anwesenheit bereits geringer Mengen von Sauerstoff mit der Bildung von instabilen Polyinen gerechnet werden muß, die Konkurrenzreaktionen mit Acetylen (**87**) eingehen können, wurde dieser Syntheseweg außer Betracht gelassen. Vielmehr schien es zunächst von Interesse zu untersuchen, ob Methode 2 möglicherweise einen Zugang zu den Oligoazulenen **12** bzw. **89** eröffnet.

Voraussetzung für eine Realisierung dieses Konzepts war zunächst die Erschließung eines einfachen Zugangs zum 3-Ethinyl-1-iodazulens (**88**). Als Ausgangsverbindung bot sich dafür das 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) an, welches durch Ethinylierung nach *Sonogashira*[50] mit einem Äquivalent Trimethylsilylacetylen das 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**90**) und nach dessen Entschützung das gewünschte 3-Ethinyl-1-iodazulen (**88**) liefern sollte.



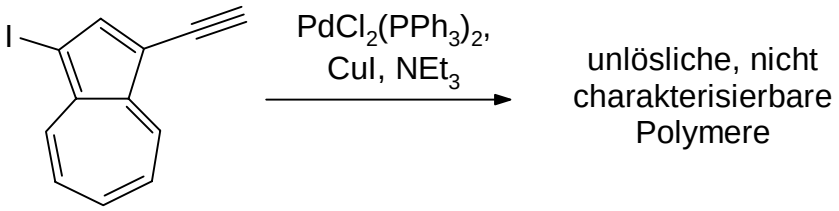
Erwartungsgemäß führt die Kupplung von Diiodazulen **42** mit Trimethylsilyl- 24
acetylen zum 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**90**), das dabei in einer Ausbeute von 55% als blaugrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 40 - 42 °C (Zers.) anfällt. Daneben konnten 18% des bereits zuvor beschriebenen 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulens (**40**) isoliert werden, das sich chromatographisch vom Monokupplungsprodukt **90** leicht
abtrennen ließ. Die anschließende Desilylierung von **90** mit methanolischer 25
Kaliumhydroxidlösung lieferte erwartungsgemäß das 3-Ethinyl-1-iodazulen (**88**) in 95% Ausbeute als dunkelblaue Kristalle vom Schmelzpunkt 80 - 82 °C (Zers.). Die

Strukturen von **88** und **90** konnten anhand CH-analytischer und spektroskopischer Daten gesichert werden.



90 **88**

Nachdem die Azulene **88** und **90** auf diesem Weg ohne großen Aufwand in Gramm-Mengen zugänglich wurden, sollte versucht werden, diese unter Palladium(II)-/Kupfer(I)-Katalyse in ethinylen-verbrückte Polyazulene des Typs **12** oder **89** zu überführen.

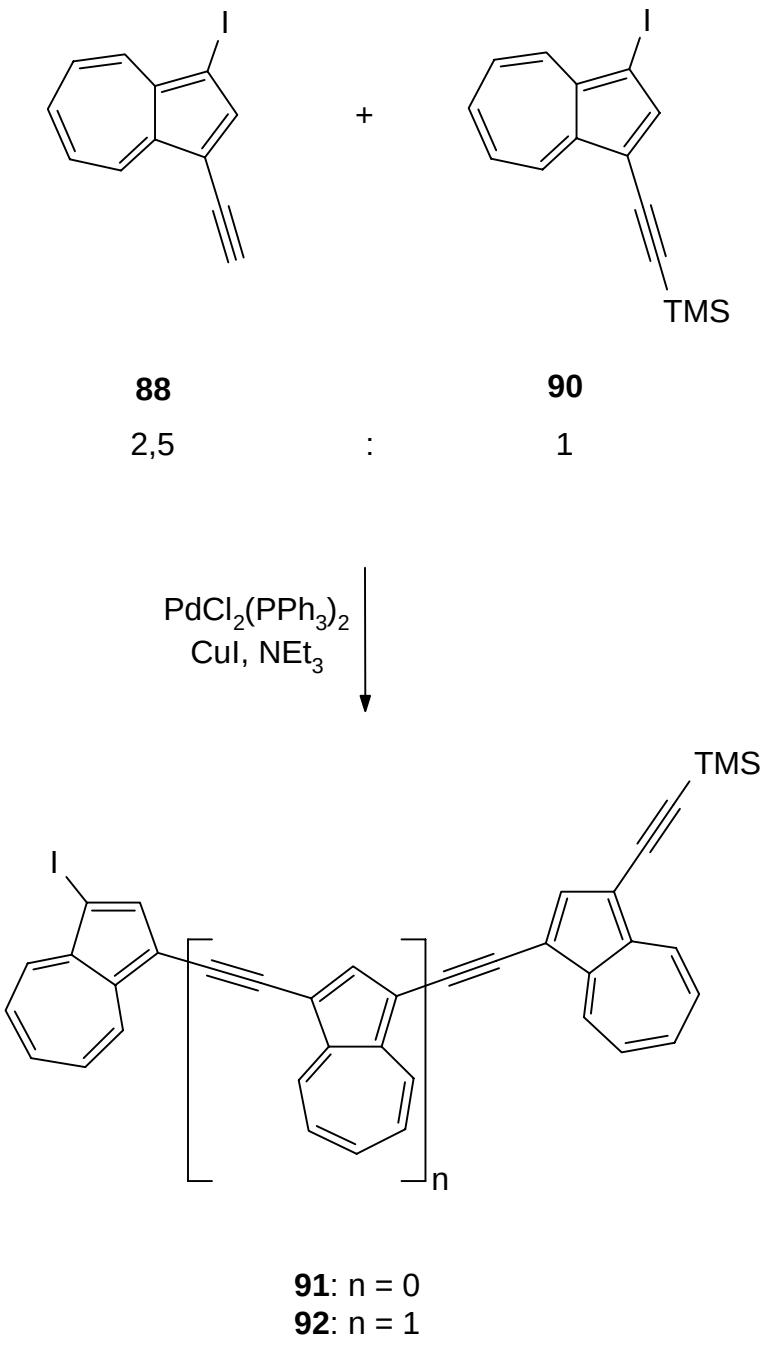


88

Beim langsamen Zutropfen einer Lösung des 3-Ethinyl-1-iodazulens (**88**) in Triethylamin zu einer Suspension von Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und Kupfer(I)-iodid in Triethylamin konnte dünnschichtchromatographisch eine rasche Umsetzung des Eduktes sowie die Bildung eines braunschwarzen Feststoffs, der sich aufgrund seiner Unlöslichkeit in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nicht näher charakterisieren ließ, beobachtet werden. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen des Filtrates zeigten mehrere grüne Zonen, deren Strukturaufklärung jedoch wegen zu geringer Mengen und erfolgloser chromatographischer Trennversuche nicht möglich war. **26**

Nach diesem Ergebnis schien es aussichtsreich, durch Anwendung der zuvor beschriebenen „End-Capping“-Methode eine Kontrolle über das Kettenwachstum während der Kupplungsreaktionen zu erreichen. So sollte durch die *Sonogashira-*

Kreuzkupplung des 3-Ethinyl-1-iodazulens (**88**) mit 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**90**) die Bildung kürzerer, isolierbarer und charakterisierbarer Oligomere begünstigt sein.



Tatsächlich konnte bei der Umsetzung des 3-Ethinyl-1-iodazulens (**88**) mit 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulens (**90**) im Verhältnis 2.5:1 in Gegenwart katalytischer Mengen von $PdCl_2(PPh_3)_2$/CuI in Triethylamin sowohl das Bisazulen **91** als auch das Trisazulen **92** in 30% bzw. 11% Ausbeute jeweils als braunschwarze Kristalle erhalten **27**

und mit den üblichen spektroskopischen Methoden sowie durch Elementaranalyse charakterisiert werden. Der Schmelzpunkt des Bisazulens **91** liegt bei 138 - 140 °C (Zers.), während das Trisazulen **92** bis 230 °C keine Tendenz zum Schmelzen zeigt. Die Trimethylsilyl-Gruppen und die Iod-Substituenten gewährleisten für eine chromatographische Trennung der Ethinylazulene **91** und **92** hinreichende Löslichkeit, doch erlaubt diese kaum die Darstellung größerer Mengen. Höhere oder gar cyclische Oligomere vom Typ **89** konnten nicht isoliert werden.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **90 - 92** sind aufgrund des unsymmetrischen Substitutionsmusters der Azuleneinheiten komplex strukturiert. Auffallend ist, daß die Perimeterprotonensignale der Azulenteilstücke mit zunehmender Kettenlänge vier Signalgruppen bilden. Im Bereich von $\delta_H = 7.30$ erscheinen die Signale von 5- und 7-H als Multipletts und bei $\delta_H = 7.70$ die Resonanzen der Protonen in 6-Stellung als Tripletts. Bei höchstem Feld ($\delta_H = 8.60$) findet man die anisotrop entschirmten Signale der zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung benachbarten Protonen und bei $\delta_H = 8.20$ erkennt man die Singuletts für die Protonen in 2-Position. Diese lassen sich aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Oligomerenlänge zur Bestimmung der Anzahl der Azuleneinheiten im Oligomer heranziehen.

Die ^{13}C-Spektren weisen erwartungsgemäß mit steigender Anzahl von Azuleneinheiten eine zunehmende Komplexität auf, wodurch sich beim Trisazulen **92** durch Signalüberlagerung bereits nicht mehr alle theoretisch erwarteten Signale identifizieren lassen. Dennoch kann man die mit ansteigender Oligomerenlänge zunehmende Anzahl von sp-hybridisierten Kohlenstoffatom-Signalen im Bereich von $\delta_C = 89.1 - 100.5$ erkennen.

Die mit wachsender Oligomerenlänge verbundene Erweiterung der Konjugation sollte sich in den UV/Vis-Spektren (Abbildung 10 und Tabelle 8) widerspiegeln.

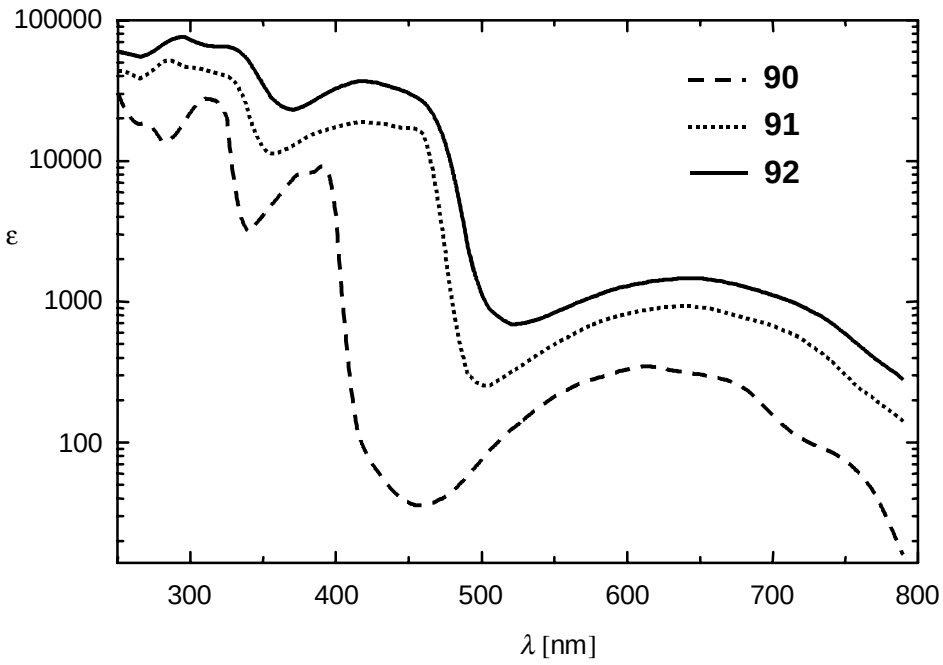


Abbildung 10: UV/Vis-Spektren der Azulene **90 - 92** in Dichlormethan.

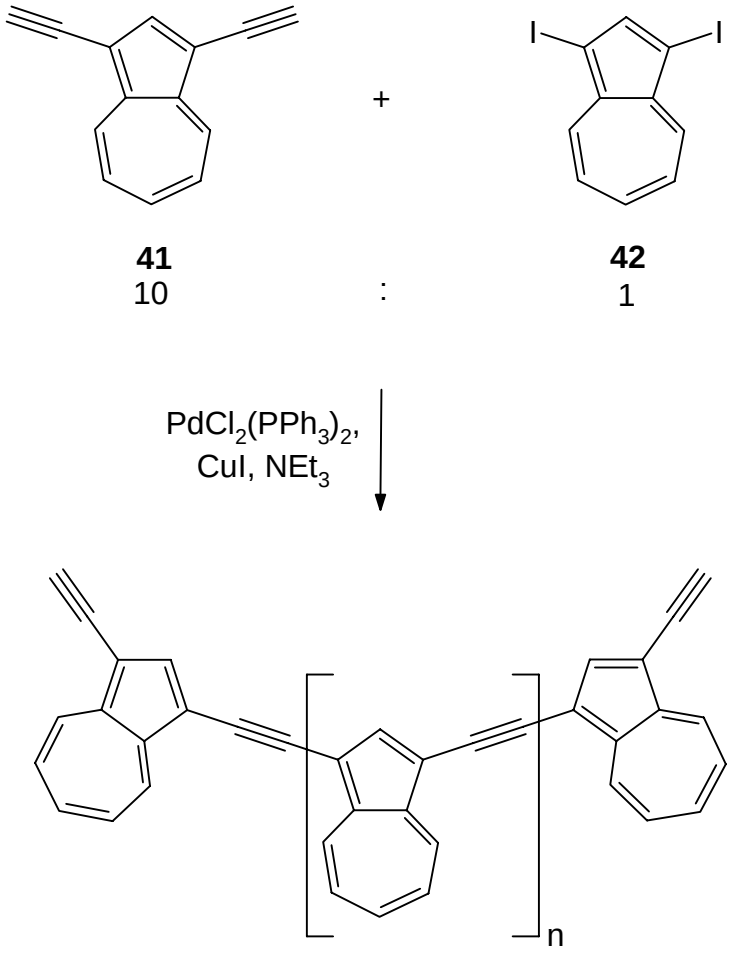
	90	**91**	**92**
A-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	613 (341)	638 (925)	643 (1460)
B-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	395 (12700)	419 (19100)	415 (37000)

Tabelle 8: Lage der A- und B-Banden von **90 - 92** in Dichlormethan

Die Spektren zeigen deutlich eine mit wachsender Oligomerenlänge zunehmende bathochrome Verschiebung der längstwelligen Azulenbande (A-Bande) von λ_{max} = 613 nm nach λ_{max} = 643 nm, wobei mit dem Übergang vom Monoazulen **90** zum Bisazulen **91** mit $\Delta\lambda$ = 25 nm eine stärkere bathochrome Verschiebung verbunden ist als mit dem vom Bisazulen **91** zum Trisazulen **92** mit einem Verschiebungsbetrag von lediglich $\Delta\lambda$ = 5 nm. Die B-Bande verschiebt sich beim Übergang vom Monoazulen **90** zum Bisazulen **91** ebenfalls stark bathochrom, weist jedoch anschließend bei der Verlängerung des π-Systems um eine weitere Azuleneinheit zum Trisazulen **92** einen nur geringen hypsochromen Shift im Vergleich zum Bisazulen **91** auf. Der Vergleich der Extinktionskoeffizienten der Oligomerenreihe **90 - 92** zeigt ein annähernd additives Verhalten.

Einen weiteren Zugang zu ethinylen-verbrückten Oligoazulenen des Typs **12** sollte die Pd(II)-/Cu(I)-katalysierte Kupplung von 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) mit 1,3-Diethinylazulen (**41**) bieten (Methode 3, Seite 48). Auf diese Weise könnte in Anlehnung an Arbeiten von *Marder*, *Lewis* und *Friend*[76] bei Einsatz von überschüssigem Diin **41** neben oligomeren Alkinen **12** vornehmlich das Trisazulen **93** entstehen.

Um diese Überlegung zu prüfen, wurde 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) in einer Suspension von $PdCl_2(PPh_3)_2$ und CuI in Triethylamin mit einem zehnfachen Überschuß an 1,3-Diethinylazulen (**41**) umgesetzt. **28**



93: n = 1
12: n > 1

Anschließende chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte tatsächlich das Trisazulen **93** in einer Ausbeute von 10% als sehr schwerlösliche,

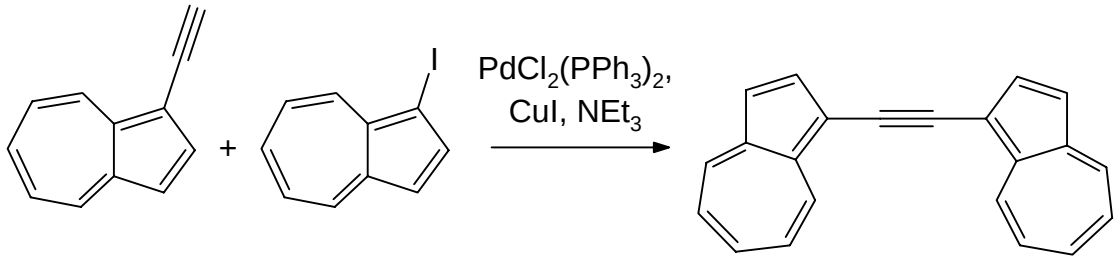
bräunliche Nadeln, die sich an der Luft und auch in Lösung schnell zu einem in allen Standardlösungsmitteln unlöslichen Material umwandelten, dessen Konstitution nicht aufgeklärt werden konnte. Die Struktur des Tetrains **93** wurde anhand von ^{1}H-/^{13}C-NMR, IR-, UV und Massenspektren gesichert. Die Anwesenheit der terminalen Acetylenfunktionen wird aufgrund der im IR-Spektrum charakteristischen Banden bei $\tilde{\nu}$ = 3287 cm^{-1} (-C≡C-H) und 2094 cm^{-1} (-C≡C-) ausgewiesen. Daneben findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum das Signal des Ethinylprotons im typischen Bereich bei δ_H = 3.56 sowie im ^{13}C-NMR-Spektrum die Signale der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome bei δ_C = 79.35, 82.08 und 89.66. Im UV/Vis-Spektrum des Kohlenwasserstoffs **93** ist das Maximum (λ_{max} = 633 nm) der längstwelligen Absorptionsbande im sichtbaren Bereich im Vergleich zu der des 1,3-Diethinylazulens (**41**) um 31 nm bathochrom verschoben.

Diese Versuche zur Darstellung von ethinylen-verbrückten Oligoazulenen lehren, daß die bislang erprobten Methoden wenig geeignet sind, da die Isolierung niederer Oligoazulene aus den stets entstehenden unlöslichen Polymergemischen nicht nur aufwendig und mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden ist, sondern auch lediglich eine Isolierung von Oligomeren mit maximal drei Azuleneinheiten erlaubt.

Um dennoch zu höheren homologen ethinylen-verbrückten Oligoazulenen zu gelangen, wurde versucht, durch kontrollierte, stufenweise Aufbaureaktionen einen gezielten Zugang zu diesen zu eröffnen. Durch eine vergleichende Untersuchung der Eigenschaften der verschiedenen ethinylen-verbrückten Oligoazulene sollten Rückschlüsse auf die Eigenschaften der höheren Oligo(azulenylenethinylen)e vom Typ **12** möglich sein.[4] Für den kontrollierten Aufbau ethinylen-verbrückter Oligoazulene bot sich ebenfalls eine *Sonogashira*-Kupplung[50] geeigneter Ethinylazulene mit Iodazulenen an.

4.3 Darstellung und Eigenschaften von 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylen (10)

Zunächst wurde versucht, durch Umsetzung von 1-Ethinylazulen (**24**) mit 1-Iodazulen (**43**) unter *Sonogashira*-Kupplungs-Bedingungen das 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylen (**10**) darzustellen.



24 **43** **10**

Dazu wurde zu einer Suspension eines $PdCl_2(PPh_3)_2$/CuI-Katalysatorgemisches und 1-Iodazulen (**43**) in Triethylamin langsam 1-Ethinylazulen (**24**) gegeben, wobei sich die Reaktionsmischung schnell tiefgrün färbte. Nach chromatographischer Aufarbeitung konnte erwartungsgemäß der Kohlenwasserstoff **10** in einer Ausbeute von 40% als dunkelgrüne Kristalle erhalten werden, die sich bei 158 °C zersetzen. Strukturbeweisend sind neben UV/Vis-, IR- und MS-Spektren eine Elementaranalyse sowie kernresonanzspektroskopische Untersuchungen. Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist das für Ethin-Kohlenstoffatome charakteristische Signal bei $\delta_C = 90.30$ auf. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **10** stimmt annähernd mit dem des 1-Ethinylazulens (**24**) bzw. 1,4-Bis(azulen-1-yl)buta-1,3-diins (**11**) überein. Im IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs **10** kann aus Symmetriegründen keine -C≡C-Streckschwingungsbande beobachten werden. **29**

Ein Vergleich des UV/Vis-Spektrums des Bisazulens **10** mit dem seines Ethinylogen **11** zeigt, daß die Lage der A-Bande im Bisazulenylbutadiin **11** trotz der formalen Vergrößerung des π-Elektronensystems um $\Delta\lambda = 21$ nm gegenüber der entsprechenden Absorptionsbande des Bisazulenylacetylens **10** hypsochrom verschoben ist (Abbildung 11). Dieser Befund, der im Widerspruch zum UV/Vis-spektroskopischen Verhalten des 1,2-Bis(azulen-1-yl)ethylens **8** und dessen Vinylogen **9** steht (Tabelle 9), zeigt, daß neben konjugativen insbesondere induktive Substituenteneffekte, die teilweise die

konjugativen Effekte überkompensieren, einen deutlichen Einfluß auf die Lage der A-Bande von Azulensystemen ausüben. Eine ähnliche Beobachtung konnte auch bereits beim Vergleich der UV/Vis-Spektren der Kohlenwasserstoffe **51** und **84** gemacht werden (siehe Seite 44, Abbildung 9).

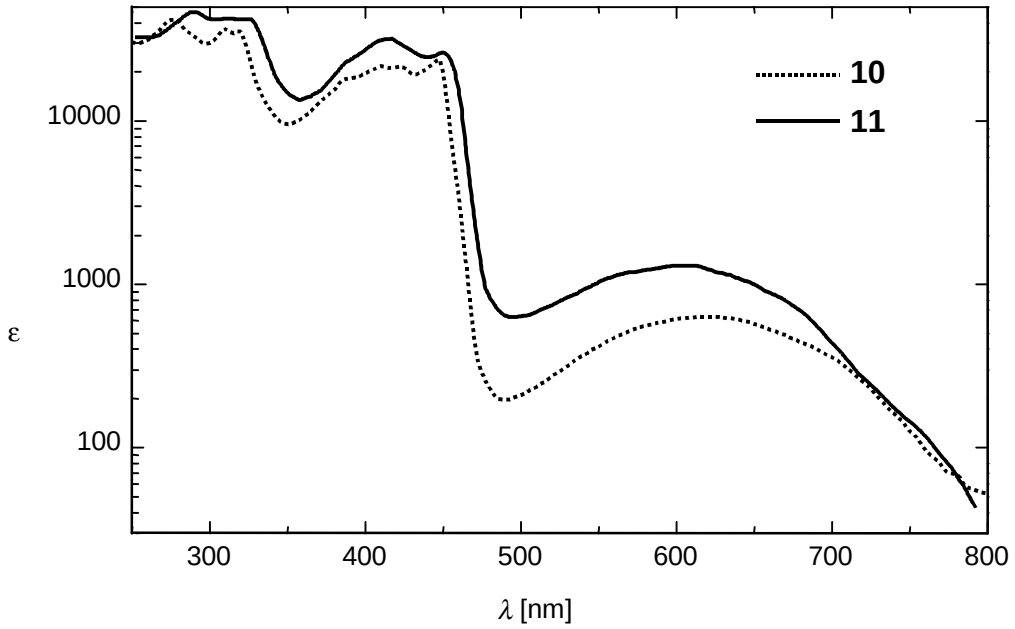


Abbildung 11: UV/Vis-Spektren der Bisazulene **10** und **11** in Dichlormethan.

Wie Tabelle 9 zeigt, stimmen die Zusammenhänge zwischen den Bandenlagen in den UV/Vis-Spektren und den Strukturen der Bisazulene **10** und **11** mit Untersuchungen von *Hünig et al.*[13] sowie Berechnungen von *Heilbronner*[20] für das 1,1‘-Bisazulen (**7**) und die ethenylen-verbrückten Bisazulene **8** und **9** überein. Danach erfährt die B-Bande des Azulens (**5**) bei Verknüpfung mit einem zweiten Azulenmolekül zu den 1,1’-Bisazulenen **7 - 9** eine deutliche bathochrome Verschiebung und Intensitätserhöhung. Der mit zunehmender Brückenlänge verbundene Intensitätsanstieg und die bathochromen Verschiebungsbeträge sind bei den Polyenen **8** und **9** deutlich größer als bei den Polyinen **10** und **11**. Auffällig ist die um ca. 23 bzw. 67 nm kürzerwellige Lage der B-Bande von **10** bzw. **11** gegenüber den entsprechenden Absorptionen von **8** bzw. **9**.

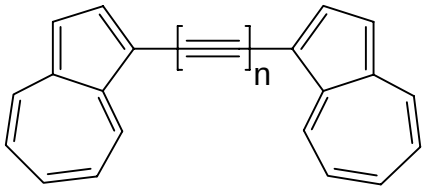
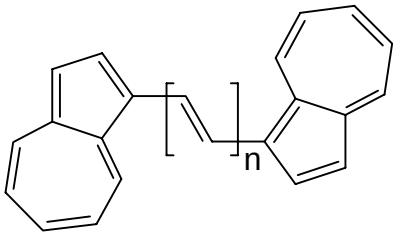
							
A-Bande							
	n	λ_{max} [nm]	log ε		n	λ_{max} [nm]	log ε
5		575	2.49	**5**		575	2.49
7	0	618	2.70	**7**	0	618	2.70
10	1	623	2.91	**8**	1	655	2.92
11	2	603	3.00	**9**	2	670	3.01
B-Bande							
	n	λ_{max} [nm]	log ε		n	λ_{max} [nm]	log ε
5		351	2.85	**5**		351	2.85
7	0	380	4.16	**7**	0	380	4.16
10	1	446	4.37	**8**	1	464	4.58
11	2	451	4.43	**9**	2	476	4.72

Tabelle 9: A- und B-Banden des Azulens (**5**) sowie der Bisazulene **7** - **11** in Dichlormethan.

Weiterhin fällt auf, daß die A-Bande in der Reihe der Alkene **7** - **9**, wie erwartet, mit zunehmender Ausdehnung des π-Konjugationssystems bathochrom verschoben wird, jedoch im Falle der Reihe der Alkine **7**, **10** und **11** beim Übergang vom Acetylen **10** zum Butadiin **11**, wie bereits erwähnt, eine hypsochrome Verschiebung erfährt. Diese Eigenschaft der ethinylen-verbrückten Bisazulene steht u.a. auch in Diskrepanz zum UV/Vis-spektroskopischen Verhalten des isomeren Naphthalins (**15**) bzw. der ethinylen-verbrückten Binaphthaline **94** - **96**, die in Übereinstimmung mit den vinylen-verbrückten Bisazulenen **8** und **9** eine mit zunehmender Vergrößerung des Konjugationssystems bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande in den UV/Vis-Spektren zeigen (Tabelle 10).

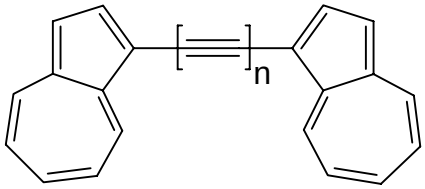
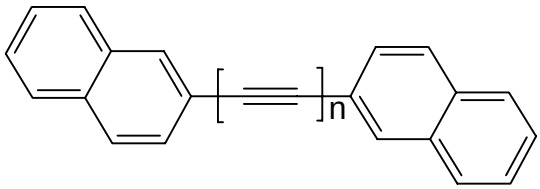
					
	n	λ_{max} [nm]		n	λ_{max} [nm]
5		575	**15**[a]		321[77a]
7	0	618	**94**[b]	0	304[77b]
10	1	623	**95**[c]	1	336[77c]
11	2	603	**96**[c]	2	357[77d]

Tabelle 10: A-Bande des Azulens (**5**) und der Bisazulene **7**, **10** und **11** in Dichlormethan sowie der längstwelligen Absorptionsbanden des Naphthalins (**15**), des 2,2‘-Bisnaphthalins (**94**) und der Bisnaphthaline **95** und **96**. [a] in *n*-Pentan; [b] in *n*-Hexan; [c] in THF.

Eine genauere Betrachtung der B-Banden der Bisazulene **10** und **11** (Abbildung 12) läßt in Analogie zu den vinylen-verbrückten Bisazulenen **8** und **9** eine Feinstruktur erkennen, die verschiedenen Schwingungszuständen zuzuordnen ist.[78] Dabei ist es bemerkenswert, daß mit der Länge des Konjugationssystems der 0→1-Übergang intensiver wird als der 0→0-Übergang, was für eine mit der Ausdehnung des π-Systems abnehmende Bindungsfestigkeit im angeregten Zustand spricht.

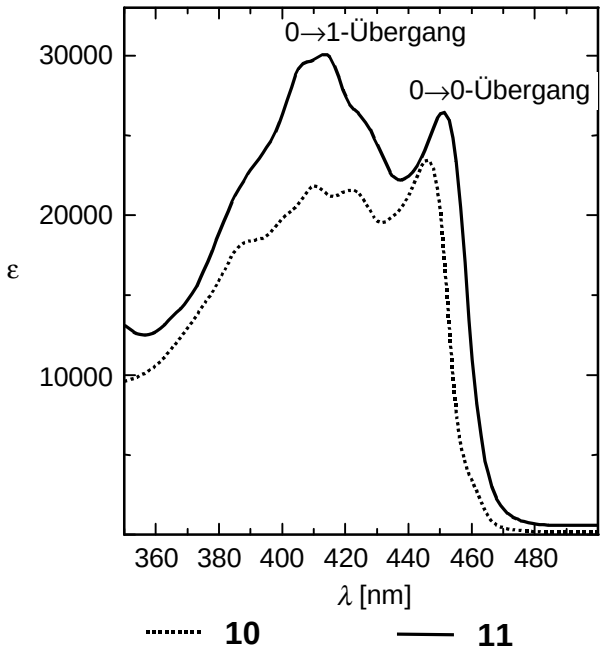


Abbildung 12: B-Banden der Kohlenwasserstoffe **10** und **11** im Bereich von $\lambda = 350 - 500$ nm in Dichlormethan.

Um weitere Informationen über die Struktur ethinylen-verbrückter Oligoazulene zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**) angefertigt (Abbildung 13 und 14).[79]

Das Bisazulen **10** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe I 41 und weist acht Formeleinheiten pro Elementarzelle auf, wobei im Kristall zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle vorliegen. Die zwei Azulenebenen eines Moleküls nehmen keine coplanare Anordnung ein, sondern weisen einen Interplanarwinkel von ca. 30° auf. Wenn diese Konformation auch in Lösung bevorzugt vorliegt, so ist eine Konjugation zwischen den beiden Azulensystemen über die Ethinylen-Brücke hinweg aufgrund der schwachen Überlappung der π-Orbitale nur in geringem Ausmaß möglich. Die Bindungslänge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung beträgt 121.7(9) bzw. 119.7(9) pm und ist somit annähernd identisch mit der im Diphenylacetylen (119.8(4) pm[80a]) bzw. Acetylen (**87**) (117.7(6) pm[80b,c]). Die Einfachbindungsabstände zwischen der -C≡C-Bindung und den Azulensystemen betragen 139.9(5) bzw. 143.4(5) pm und entsprechen damit ebenfalls den Werten im Diphenylacetylen (143.8(3) pm[80a]). Für die C-C-Bindungslängen der Azulen-π-Perimeter von **10** findet man Werte zwischen 133.6(8)-145.4(7) pm. Auch diese stimmen mit den Bindungsabständen des Azulens[81] (**5**) gut überein. Gleiches gilt für die Länge der zentralen σ-Bindungen, die mit 148.0(6) bzw. 147.4(6) pm die längste Bindung des Azulengrungerüstes darstellt. Die Bindungswinkel entlang der Acetylenbrücke betragen 175.3(4)° bzw. 177.8(4)° und weichen somit nur geringfügig von der Linearität ab. Innerhalb der Elementarzelle (Abbildung 15) nehmen die Moleküle entlang der x- und y-Achse eine parallele Anordnung ein, wobei entlang der y-Achse die Azulensysteme zweier Moleküle in entgegengesetzter Orientierung angeordnet sind. Entlang der z-Achse stehen die Moleküle in einem nahezu rechten Winkel (89.89°) zueinander, wobei die Mitte der zentralen Dreifachbindung den Schnittpunkt darstellt.

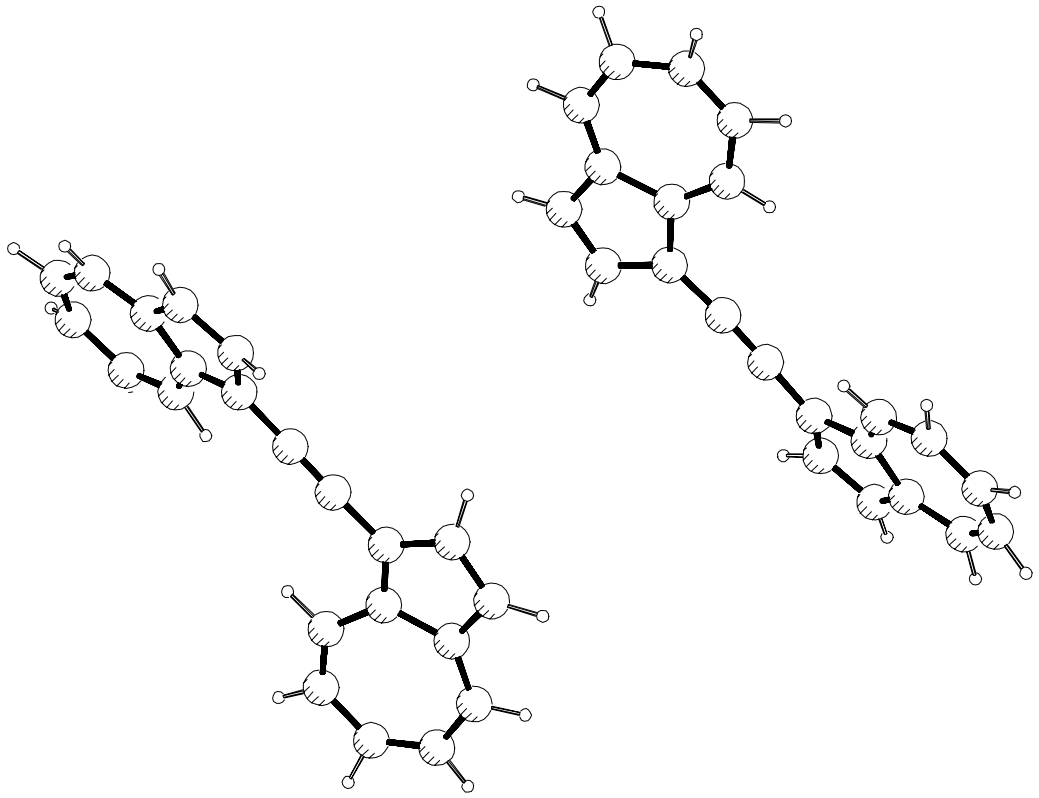


Abbildung 13: Röntgenstrukturanalyse von 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylen (**10**).

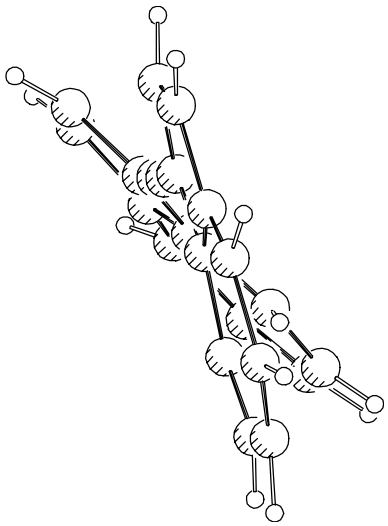


Abbildung 14: Ansicht des 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**) entlang der Molekülachse (aufgrund der Übersichtlichkeit ist nur eines der beiden kristallographisch voneinander unabhängigen Moleküle dargestellt).

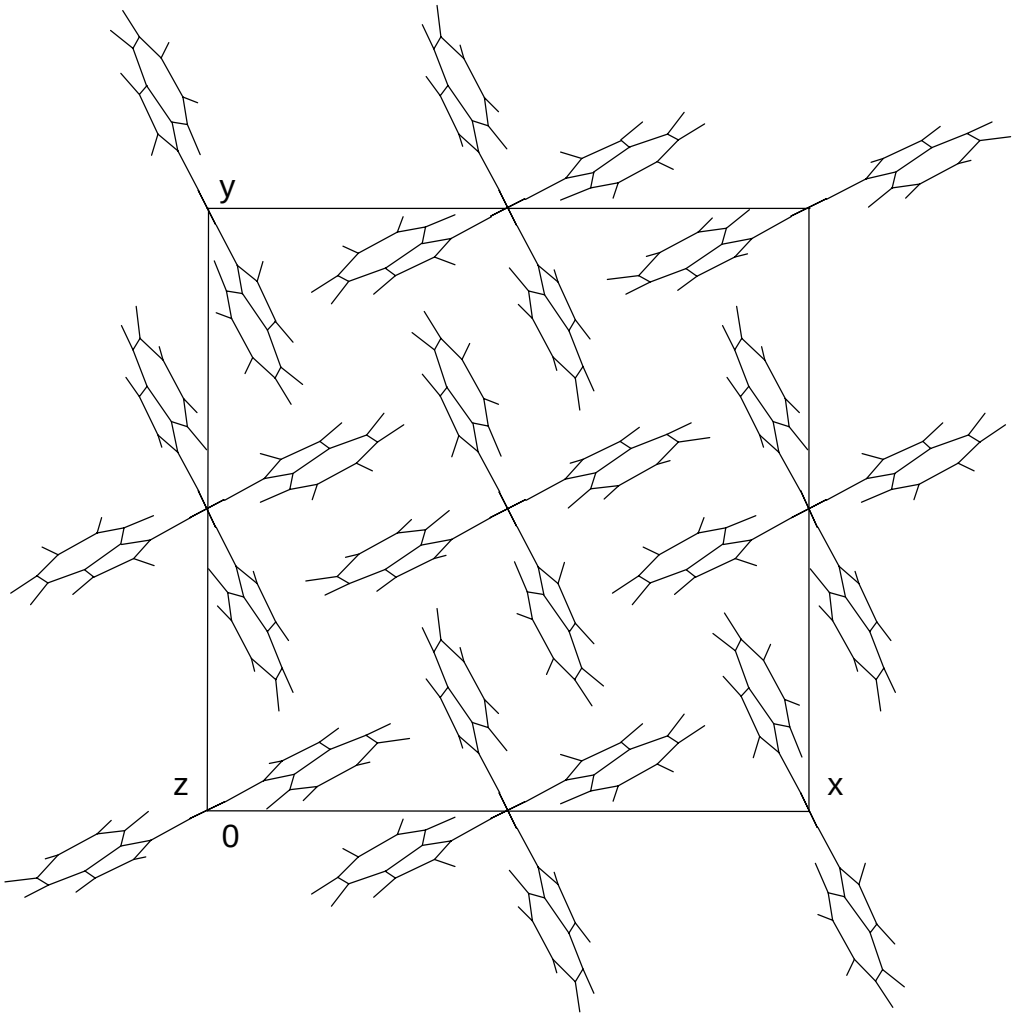


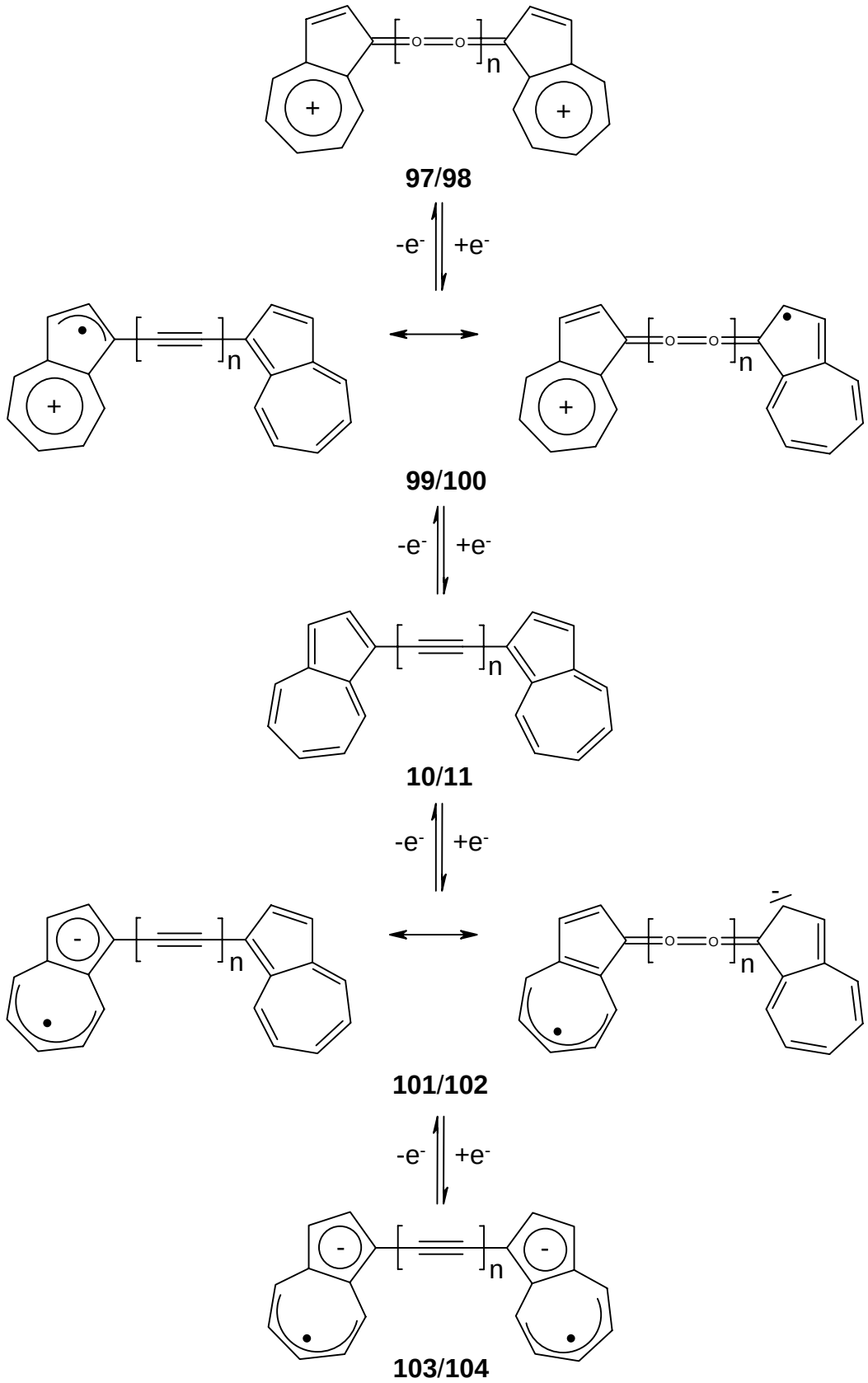
Abbildung 15: Anordnung der Moleküle des 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**) innerhalb der Elementarzelle.

4.4 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Bisazulene 10 und 11

Die unerwartete hypsochrome Verschiebung der A-Bande im Vis-Spektrum des Butadiins **11** im Vergleich zur Absorption seines niedrigeren Ethinylogen **10** regte dazu an, genauere Informationen über die Lage der HOMO-/LUMO-Energien und deren Abhängigkeit von der Struktur der π-Konjugationsbrücke zu erhalten.

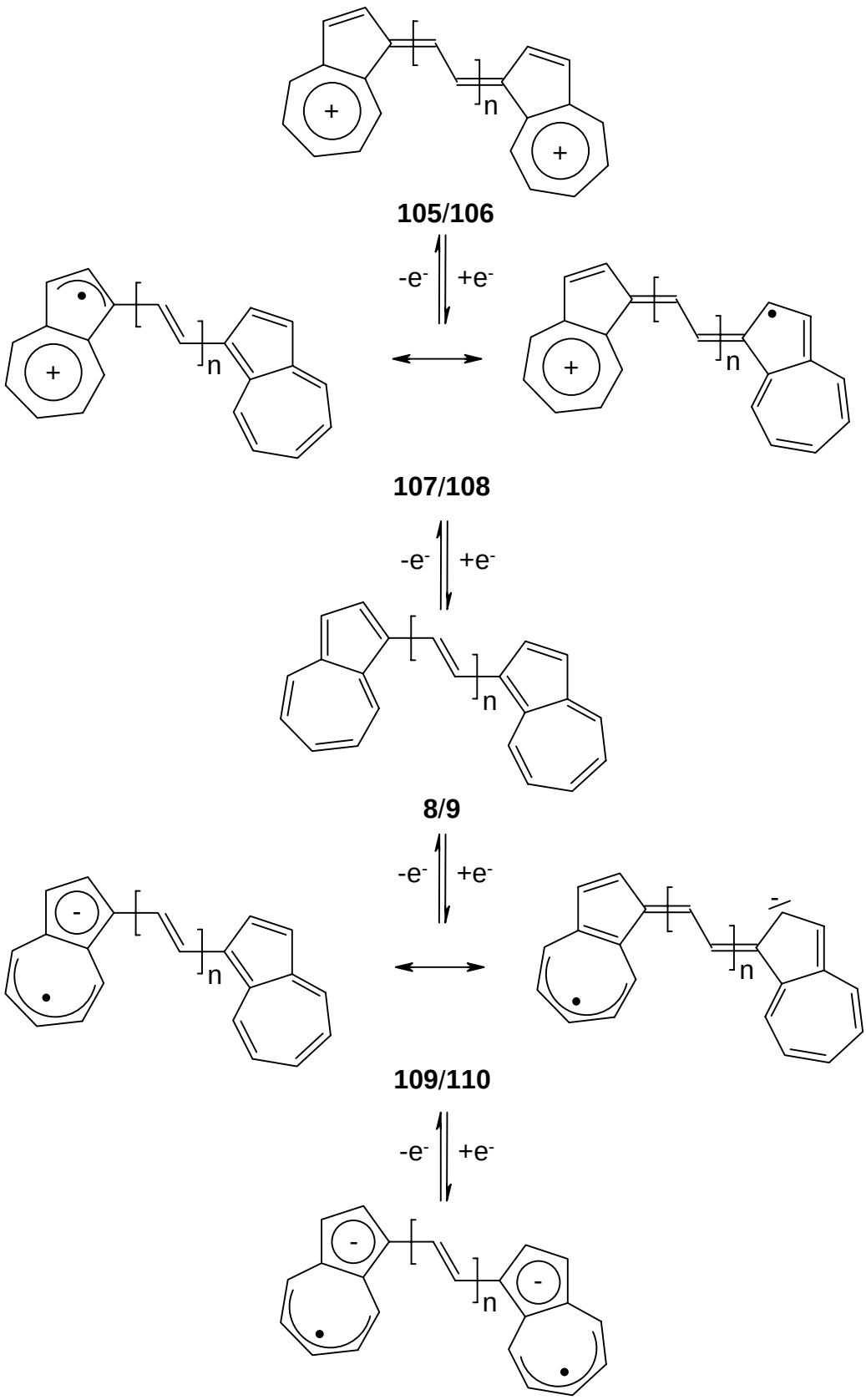
Dafür sind voltammetrische Bestimmungen von Redoxpotentialen hilfreich, da nach *Maccol et al.*[82] die Elektronenaffinitäten E_A (≡ LUMO-Energien) bzw. die Ionisationspotentiale I_P (≡ HOMO-Energien) mit den Reduktions- bzw. Oxidationspotentialen $E_{Red.}$ und $E_{Ox.}$ annelierter aromatischer Kohlenwasserstoffe in linearer Beziehung stehen. Danach sind die Elektronenaffinitäten E_A um so größer bzw. die LUMO-Energien um so niedriger, je positiver die reduktiven Halbstufenpotentiale $E_{Red.}$ gegen eine gesättigte Kalomelelektrode sind. Umgekehrt sind die Ionisationspotentiale I_P um so niedriger bzw. die HOMO-Energien um so höher, je weniger positiv die kathodischen Halbstufenpotentiale $E_{Ox.}$ liegen.

Als voltammetrisches Verfahren hat sich die cyclische Voltammetrie bewährt, da diese in einfacher Weise eine Bestimmung des Redoxpotentials eines reversiblen Elektronentransfers sowie der Anzahl der in jedem Redoxschritt übertragenen Elektronen ermöglicht. Das Cyclovoltammogramm gibt darüber hinaus Einblicke in die Kinetik von Elektrodenreaktionen, die sowohl heterogene und homogene Elektronenaustauschschritte als auch sich anschließende chemische Reaktionen umfassen. Dabei galt es im Falle der Bisazulene **10** und **11** zu berücksichtigen, daß diese Kohlenwasserstoffe formal in fünf verschiedenen Oxidationsstufen existieren können. Demzufolge sollten cyclovoltammetrische Messungen in Übereinstimmung mit von *Hünig et al.*[13c,14] mit den Bisazulenylenen **8** und **9** durchgeführten Untersuchungen sowohl bei der Reduktion als auch bei der Oxidation jeweils zwei Halbstufenpotentiale aufweisen, die der Bildung der Radikalionen **99/100** bzw. **101/102** und der Diradikaldianionen **103/104** bzw. Dikationen **97/98** entsprechen.



10/97/99/101/103: n = 1
11/98/100/102/104: n = 2

Schema 1: Verschiedene Oxidationsstufen der Bisazulene **10** und **11**.



8/105/107/109/111: n = 1
9/106/108/110/112: n = 2

Schema 2: Verschiedene Oxidationsstufen der Bisazulene **8** und **9**.

Die Ergebnisse der in Zusammenarbeit mit *Gleiter* und *Claßen*[83] durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen der Bisazulene **10** und **11** sind zusammen mit den von *Hünig et al.*[14] für die Vergleichssysteme **8** und **9** gefundenen Werten sowie den Redoxpotentialen des Azulens (**5**)[14] in Tabelle 11 zusammengefaßt. Zusätzlich sind die gemessenen Werte in Abbildung 16 und 17 zusammen mit von *Lindner*[84] durchgeführten AM-1-Berechnungen der HOMO-/LUMO-Energien der Bisazulene **10** und **11** schematisch den Werten des Azulens (**5**)[85,86] gegenübergestellt.

	5	**8**	**9**	**10**	**11**
$E_{Red.}^{1}$ [V]	-1.63[14]	-1.44[14]	-1.42[14]	-1.63	-1.56
$E_{Red.}^{2}$ [V]	-	-1.63[14]	-1.57[14]	-1.77	-
$E_{Ox.}^{1}$ [V]	0.96[14]	0.51[14]	0.50[14]	0.48	0.73
$E_{Ox.}^{2}$ [V]	-	0.80[14]	0.68[14]	-	-
$E_{Red.}^{1}$-$E_{Ox.}^{1}$ [V]	2.50	1.95	1.92	2.11	2.29

Tabelle 11: Cyclovoltammetrische Meßdaten der Kohlenwasserstoffe **8** - **11** und des Azulens (**5**) [**10** und **11** in CH_2Cl_2 bei 25 °C mit *n*-Bu_4NPF_6 (0.1 M) als Leitsalz gemessen und gegen Ferrocen/Ferrocenium ($E_{Ox.}$ = 0.42 V) geeicht. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug in allen Fällen 100 mV/s. Arbeitselektrode: Pt-Knopf, Referenzelektrode: Ag/AgCl in Acetonitril].

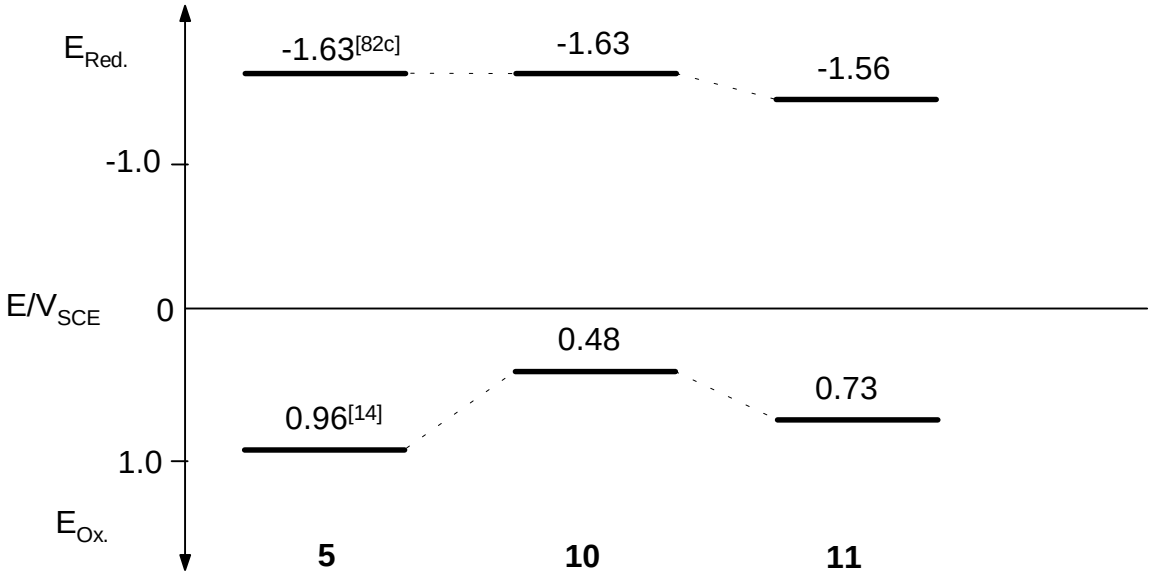


Abbildung 16: Reduktions- und Oxidationspotentiale von Azulen (**5**), 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylen (**10**) und 1,4-Bis(azulen-1-yl)buta-1,3-diin (**11**).

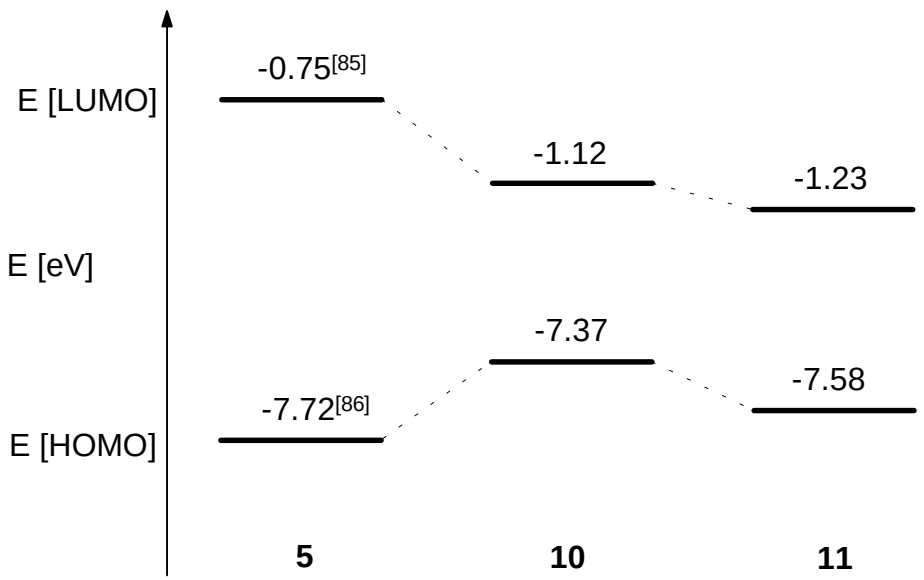


Abbildung 17: Berechnete HOMO- bzw. LUMO-Energien des Azulens (**5**), 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**) und 1,4-Bis(azulen-1-yl)buta-1,3-diins (**11**). (AM-1-Rechnung nach *Lindner*).[84]

Bei einer vergleichenden Betrachtung der in Tabelle 11 wiedergegebenen Meßwerte gilt es zu beachten, daß ein direkter Vergleich der gemessenen Redoxpotentiale nicht ohne Einschränkungen mit den von *Hünig et al.* gefundenen Werten möglich ist, da von diesen Autoren für die CV-Messungen andere Lösungsmittel verwendet wurden (Reduktion: DMF; Oxidation: CH_2Cl_2/Nitromethan 1:1). Dieser Unterschied in den Meßbedingungen übt einen Einfluß auf die Potentiallagen, insbesondere im Falle der Reduktion aus. So beträgt beispielsweise das Reduktionspotential des Azulens (**5**) nach *Streitwieser*[82c] in 75%-iger wäßriger Dioxanlösung -1.63 V_{SCE}, während *Hünig et al.*[14] in DMF einen Wert von -1.57 V_{SCE} fanden.

Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten lassen sich aus den gemessenen Werten in Tabelle 11 folgende allgemeinen Tendenzen erkennen:

- Die Lage der Reduktionspotentiale (≡ LUMO-Energie) der Bisazulene **10** und **11** unterscheiden sich nur geringfügig vom Reduktionspotential des Azulens (**5**).
- Nur das Acetylen **10** läßt sich zweistufig reversibel reduzieren, während es sich bei allen anderen Redoxvorgängen um irreversible Zweielektronenübergänge handelt.
- Die Differenz zwischen dem ersten Oxidations- und Reduktionspotential ist beim Butadiin **11** größer als beim Acetylen **10**.

- Die Lage des ersten Reduktionspotentials erniedrigt sich mit zunehmender Länge der π-Konjugationsbrücke sowohl bei den Olefinen **8** und **9** als auch bei den Acetylenen **10** und **11**.
- Dagegen liegt das Oxidationspotential (≡ HOMO-Energie) des Butadiins **11** im Vergleich zu dem des Acetylens **10** in Übereinstimmung mit den von *Lindner*[84] durchgeführten Berechnungen um 0.25 V höher.

Diese Ergebnisse lassen sich mit Hilfe der Störungstheorie und unter Berücksichtigung konjugativer Substituenteneinflüsse erklären. Nach der Störungstheorie wird die energetische Lage der Molekülorbitale sowohl durch induktive als auch durch konjugative Substituenteneffekte bestimmt. Der Einfluß induktiver Substituenteneffekte hängt dabei in erster Linie von der Größe der Molekülorbitalkoeffizienten am Substitutionsort ab. Wie aus Abbildung 18 ersichtlich ist, sind die Beträge der Molekülorbitalkoeffizienten im LUMO des Azulens in 1-Position sehr klein, woraus sich ein relativ schwacher Einfluß eines Substituenten in 1-Stellung auf die energetische Lage des LUMO's erklärt. Umgekehrt bewirken Substituenten in dieser Position einen starken Einfluß auf die HOMO-Energie.

Abbildung 18: Orbitaldiagramm des HOMO's und LUMO's des Azulens (**5**)

Neben induktiven Effekten bewirken insbesondere ungesättigte Substituenten durch konjugative Effekte eine zusätzliche Beeinflussung der HOMO/LUMO-Energien. Diese Effekte, die normalerweise weniger stark ausgeprägt sind als die induktiven Effekte, führen bei Azulenen durch Vergrößerung des Konjugationssystems zu einer geringfügigen Absenkung der LUMO-Energien, während die HOMO-Energien angehoben werden.[15] Wie in Kapitel 3.3 bereits erwähnt wurde, besitzt die Ethinylgruppe in 1-Position des Azulens (**5**) nur einen sehr schwachen induktiven

Effekt, so daß in diesem Falle der konjugative Einfluß dominiert. Aus diesem Grunde führt die Erweiterung des π-Systems des Azulens im Falle der Kohlenwasserstoffe **10** und **11** in Analogie zu den olefinischen Systemen **8** und **9** nur zu einer geringfügigen Absenkung der LUMO-Energie.

Die im Vergleich zu den ethinylen-verbrückten Azulenen **10** und **11** geringeren Reduktionspotentiale der vinylen-verbrückten Azulene **8** und **9** sind möglicherweise auf eine stärkerer Konjugation der Vinylengruppe mit dem Azulen-π-perimeter zurückzuführen.

Vergleicht man die Lage der Oxidationspotentiale sowie die Lage der HOMO-Energien der Kohlenwasserstoffe **10** und **11** miteinander, so fällt auf, daß im Gegensatz zu den olefinisch verbrückten Bisazulenylen **8** und **9**, die mit zunehmender Länge der Konjugationsbrücke eine kontinuierliche energetische Anhebung der HOMO-Energien erkennen lassen, der Wechsel vom Acetylen **10** zum Butadiin **11** mit einer deutlichen Abnahme der HOMO-Energien verbunden ist. Da gleichzeitig die Lage der LUMO-Energien sowohl im Falle der Olefine **8** und **9** als auch der Acetylen **10** und **11** mit zunehmender Konjugationslänge nur geringfügig abfällt, resultiert daraus beim Butadiin **11** eine höhere HOMO-LUMO-Energiedifferenz ΔE als bei dessen niederen Homologen **10**. Dies führt zu der beobachteten hypsochromen Verschiebung der A-Bande im UV/Vis-Spektrum des Butadiins **11** im Vergleich zu der des Acetylens **10** (siehe Abbildung 11, Seite 57).

Die im Vergleich zur HOMO-Energie des Acetylens **10** niedrigere HOMO-Energie des Butadiins **11** wird wahrscheinlich durch den gegenüber einer Ethinylenbrücke stärkeren -I-Effekt der Butadiinbrücke bewirkt, der die energetische Anhebung des HOMO's aufgrund des gegenläufigen konjugativen Effektes im Falle des Butadiins **11** vermindert.[26e]

Die zweistufige Reduktion von **10** erlaubt eine Bestimmung der Semichinon-Bildungskonstanten K_{SEM}, die Auskunft über die thermodynamische Stabilität des Radikalanions **101** gibt. Die Semichinon-Bildungskonstante läßt sich aus der Differenz der beiden voltammetrisch ermittelten Halbstufenpotentiale $E_{Red.}^{1}$ und $E_{Red.}^{2}$ mit Hilfe der Nernst-Gleichung (1) nach Gleichung (2) ermitteln.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln K \qquad (1)$$

$$\ln K_{SEM} = \frac{nF}{RT} (E_{Red.}{}^{2} - E_{Red.}{}^{1}) \qquad (2)$$

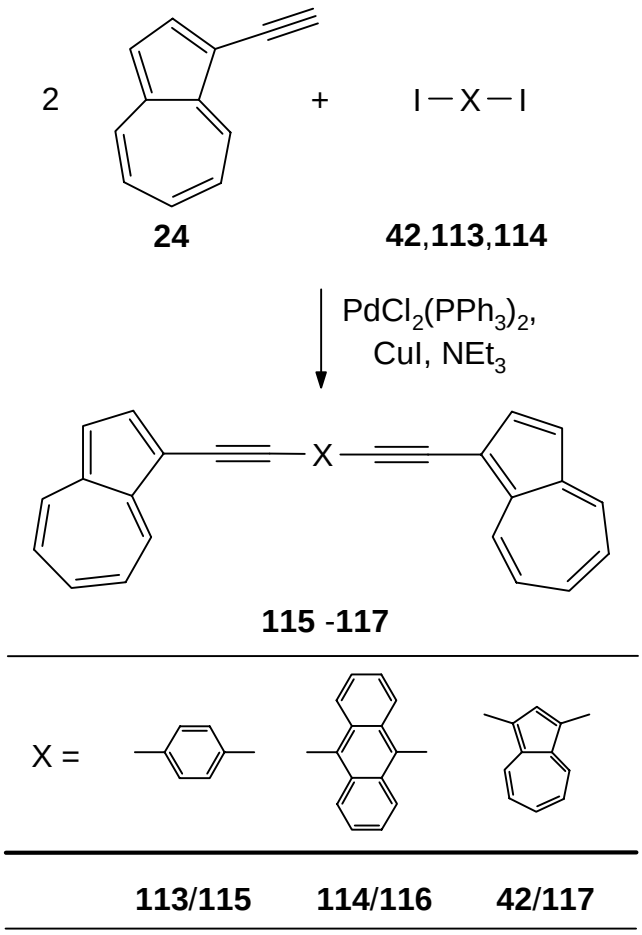
Daraus ergibt sich für die Reduktion von **10** ein Wert von $K_{SEM} = 233$, der im Vergleich zur Semichinon-Bildungskonstante des 1,2-Bis(azulen-1-yl)ethylens (**8**) ($K_{SEM} = 1500$)[14] deutlich niedriger liegt. Dieser Befund ist ein Hinweis auf die gegenüber dem Dianion **103** geringere thermodynamische Stabilität des Radikalanions **101**. Die unterschiedlich hohen Beträge für K_{SEM} zeigen, daß der Stabilitätsunterschied zwischen dem Radikalanion **101** und dem Dianion **103** nicht so stark ist wie im Falle des Radikalanions **109** und dem Dianion **111**. Die unterschiedlich starke Stabilisierung ist auf die im Vergleich zu C-C-Doppelbindungen geringere Neigung von C-C-Dreifachbindung zur Konjugation mit benachbarten π-Elektronensystemen zurückzuführen. Dadurch wird eine Resonanzstabilisierung der Radikalanionen **101** bzw. **102** sowie der Radikalkationen **99** und **100** nur in geringerem Ausmaß ermöglicht, als dies bei den entsprechenden vinylen-verbrückten Derivaten **107** - **110** der Fall ist. Aus dem gleichen Grunde lassen sich keine separierten Halbstufenpotentiale bei der Reduktion des Butadiins **11** bzw. bei der Oxidation der Kohlenwasserstoffe **10** und **11** erkennen.

Die vergleichenden UV/Vis-spektroskopischen sowie cyclovoltammetrischen Untersuchungen der ethinylen- und butadiinylen-verbrückten Bisazulenyle **10** und **11** lassen erwarten, daß die ethinylen-verbrückten Polyazulene **12** gegenüber den butadiinylen-verbrückten Analoga **13** für die Darstellung von „Low-Band-Gap"-Polymeren[4b,21] aufgrund der gesteigerten Konjugationsfähigkeit der Acetylenfunktion besser geeignet sind. Nach diesen Befunden war es von Interesse zu untersuchen, ob sich durch Variation der Brücken zwischen beiden Azulenteilstücken, die π-Delokalisation noch vergrößern bzw. die HOMO-LUMO-Energiedifferenz weiter verringern läßt. Diese Überlegung war auch im Hinblick auf die Darstellung von Materialien mit ausgeprägtem NLO-Verhalten dritter Ordnung, welches erfahrungsgemäß bei Molekülen mit ausgedehnten konjugierten π-Systemen beobachtet wird[2], von Bedeutung.

4.5 Darstellung und UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Oligo(1,3-azulenylenethinylen)e 115 - 117

Nach *Müllen*[4a,g] verkleinert der Einbau von 1,4-Phenylen- und besonders 9,10-Anthrylen-Einheiten die Bandlücke konjugierter Systeme, indem die Energiedifferenz zwischen der aromatischen und chinoiden Grenzstruktur verringert wird.[87] Der Einbau solcher Brückenglieder ermöglicht eine stärkere Delokalisierung der Elektronensysteme. 9,10-Diethinylanthraceneinheiten sind außerdem wegen ihrer intensiven Fluoreszenz und ihrer möglichen Elektrolumineszenz von Interesse.[3] Weiterhin sollte der Einbau der 1,3-Diethinylazulenyl-Einheit als Konjugationsbrücke zum Aufbau weiterer homologer ethinylen-verbrückter Oligoazulene führen, von denen Rückschlüsse auf die Eigenschaften höherer, ethinylen-verbrückter Oligoazulene zu erwarten waren. Aus diesem Grunde wurde versucht, durch *Sonogashira*-Kupplung[50] von 1-Ethinylazulen (**24**) mit den Diiodarylen **42**, **113** und **114** die Kohlenwasserstoffe **115 - 117** zu synthetisieren.

30
31
32



Die Bisazulene **115** und **116** sowie das Trisazulen **117** konnten auf diese Weise wie erwartet in Ausbeuten zwischen 58 - 66% synthetisiert werden und fielen dabei als schwerlösliche blaugrüne [**115**, Schmelzpunkt 197 - 199°C (Zers.)], rotgrüne [**116**, Schmelzpunkt >270°C] bzw. schwarzbraune [**117**, Schmelzpunkt 228 - 230°C (Zers.)] Nadeln an. Die Strukturen wurden durch spektroskopische Untersuchungen, sowie im Falle von **115** bzw. **117** zusätzlich durch Elementaranalysen gesichert. Die extreme Schwerlöslichkeit des Anthracen-Derivates **116** erlaubte es trotz mehrmaligen Umkristallisierens nicht, eine analysenreine Probe zu erhalten. Die charakteristischen -C≡C-Schwingungsbanden in den IR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **115** - **117** finden sich im Bereich von $\tilde{\nu}$ = 2191 - 2176 cm^{-1}, wobei die Bande von **117** aufgrund der Symmetrieverhältnisse nur schwach angedeutet ist.

Lösungen der Acetylene **115** - **117** in Dichlormethan sind intensiv farbig. Die leuchtend rotgrüne Lösung des Anthracen-überbrückten Derivats **116** unterscheidet sich dabei deutlich von den blaugrünen und grünen Lösungen der Benzol- bzw. Azulen-überbrückten Derivate **115** bzw. **117**. Entsprechend weist das Absorptionsspektrum des Kohlenwasserstoffs **116** im Gegensatz zu denen der Benzol- und Azulen-verbrückten Derivate **115** bzw. **117** (Abbildung 19) eine intensive Doppelbande bei λ_{max} = 505 und 531 nm auf, die für 9,10-Bis(arylethinyl)anthracen-Systeme charakteristisch ist.[88]

Weiterhin fällt im UV/Vis-Spektrum des Bisethinylanthracen-verbrückten Derivats **116** auf, daß sowohl die A-Bande als auch die B-Bande im Vergleich zu den entsprechenden Banden der Kohlenwasserstoffe **115** und **117** hypsochrom verschoben sind. Möglicherweise sind hierfür wie im Falle des 1,1'-Bisazulens (**7**) sterische Behinderungen zwischen den Wasserstoffatomen in Peristellung des Anthracensystems und in 8-Position des Azulensystems verantwortlich, die eine Ausbildung eines planaren π-Perimeters behindern.[89] Die Absorptionsmaxima (A-Bande und B-Bande) der Kohlenwasserstoffe **115** - **117** sowie die entsprechenden Absorptionsmaxima des 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**), des 1,4-Bis(azulen-1-yl)buta-1,3-diins (**11**) sowie des Azulens (**5**) und 1,1'-Bisazulens (**7**) sind Tabelle 12 zu entnehmen.

Dabei kann man die bathochrome Verschiebung der A-Bande der Bisazulene **7**, **10**, **11**, **115** und **116** sowie des Trisazulens **117** gegenüber der entsprechenden Bande des Azulens (**5**), wie sie nach der LCAO-MO-Theorie für Substituenten mit ausgedehnten π-Systemen in der 1-Position des Azulensystems vorausgesagt wird[20], deutlich erkennen. Die stärkste bathochrome Verschiebungen findet man beim 1,2-Bis(azulen-1-

yl)acetylen (**10**), die annähernd identisch mit der des Trisazulens **117** ist. Eine Feinstruktur der B-Bande ist im Trisazulen **117** nahezu nicht mehr vorhanden. Dieser Befund sowie ein Vergleich der Extinktionskoeffizienten, die sich annähernd additiv verhalten, deuten darauf hin, daß im Falle des Trisazulens **117** vermutlich zwei isolierte Bisazulenylacetylen-Chromophore vorliegen.

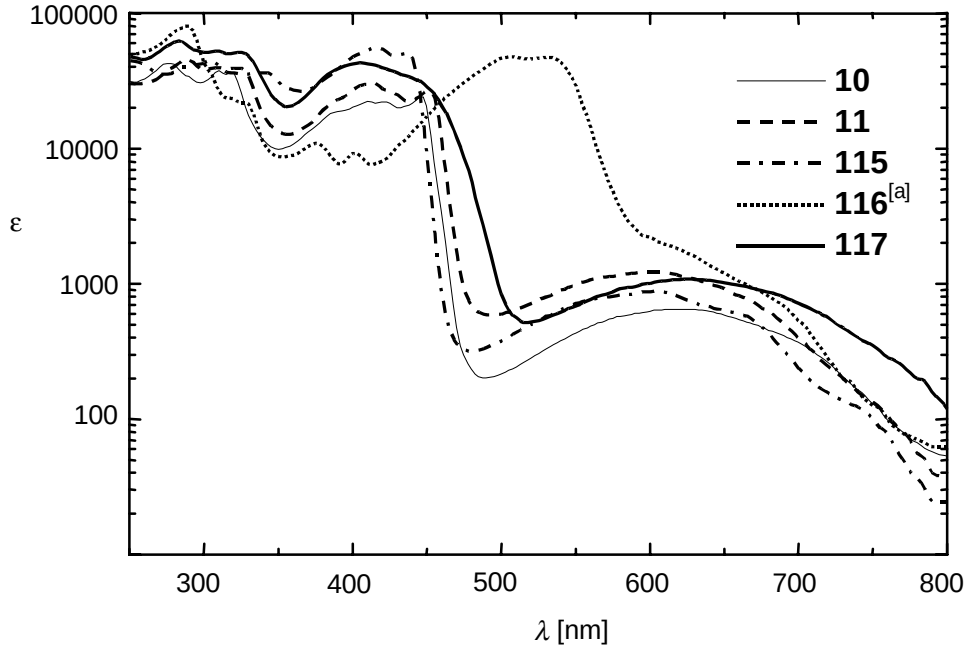


Abbildung 19: UV/Vis-Spektren der Bisazulene **10**, **11**, **115**, **116**[a] sowie des Trisazulens **117** in Dichlormethan. [a] qualitativ.

	A-Bande λ_{max} [nm]	**B-Bande** λ_{max} [nm]
5[13a]	575 (309)	340 (4300)
7[13a]	618 (501)	380 (14500)
10	623 (811)	440 (23400)
11	603 (1010)	414 (30100)
115	603 (963)	415 (51200)
116	614[a, b]	375[b]
117	625 (1250)	406 (39800)

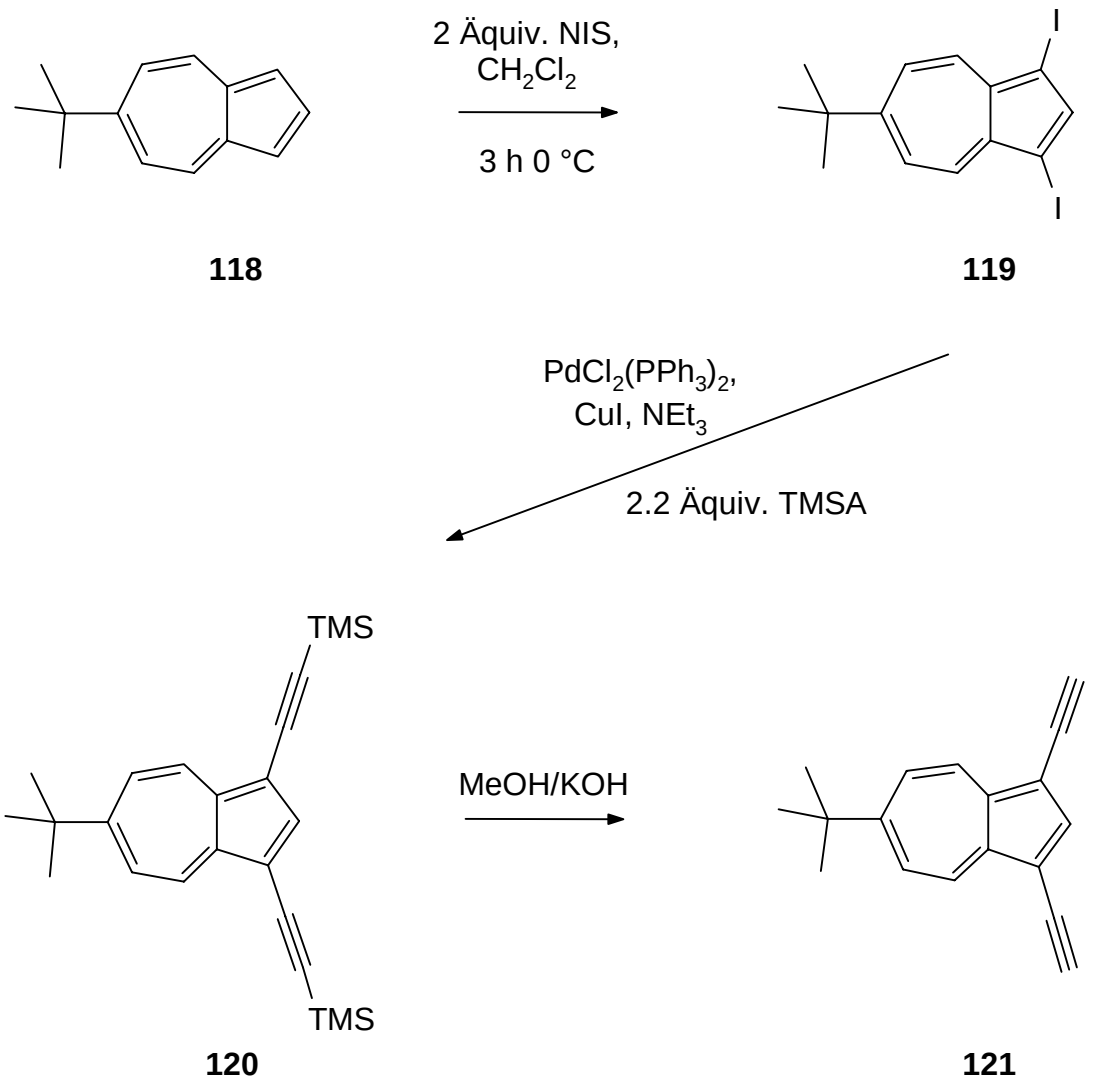
Tabelle 12: A- und B-Banden der Kohlenwasserstoffe **5**, **7**, **10**, **11** und **115 - 117** in Dichlormethan. [a] teilweise verdeckt, [b] qualitativ.

5 Synthese und Eigenschaften von Oligo(6-*tert*-butyl-1,3-azulenylenethinylen)en

Mit der Darstellung des Trisazulens **117** bestätigte sich die Annahme, daß Oligo(1,3-azulenylacetylene) **12** hinsichtlich ihrer Löslichkeitseigenschaften gegenüber denen der butadiin-verbrückten Analoga **13** überlegen sind. Dennoch ließ es die relativ geringe Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs **117** wenig aussichtsreich erscheinen, ethinylen-verbrückte Oligoazulene **12** mit mehr als drei Azuleneinheiten synthetisieren und auch charakterisieren zu können. Um dennoch zu höheren Oligomeren des Strukturtyps **12** gelangen zu können, war es notwendig, die Löslichkeit der oligomeren Kohlenwasserstoffe bzw. der monomeren Bausteine durch Einführung geeigneter Substituenten zu verbessern.

5.1 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (121)

Zahlreiche literaturbekannte Beispiele[4] sowie Befunde *Schollmeiers*[90] bei Synthesen von Azulen-Metall-Komplexen lehren, daß die Löslichkeit komplexer, höhermolekularer Verbindungen durch die Einführung von Alkylsubstituenten, wie beispielsweise *tert*-Butylgruppen, ohne gleichzeitige stärkere Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften der π-Systeme gesteigert werden kann. Aus diesem Grunde sollten ausgehend vom 6-*tert*-Butylazulen (**118**), welches nach *Schäfer*[91] im 50 Gramm-Maßstab leicht darstellbar ist, lösliche, ethinylen-verbrückte Oligoazulene zugänglich sein. Um dies zu überprüfen, wurde zunächst in Analogie zur Darstellung des 1,3-Diethinylazulens (**41**) das 6-*tert*-Butylazulen (**118**) mit N-Iodsuccinimid in das Diiodazulen **119** übergeführt, um aus diesem durch Palladium-/Kupfer katalysierte Kreuzkupplung mit Trimethylsilylacetylen das 6-*tert*-Butyl-1,3-bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**120**) zu erhalten. Anschließende Desilylierung sollte zum 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) führen.

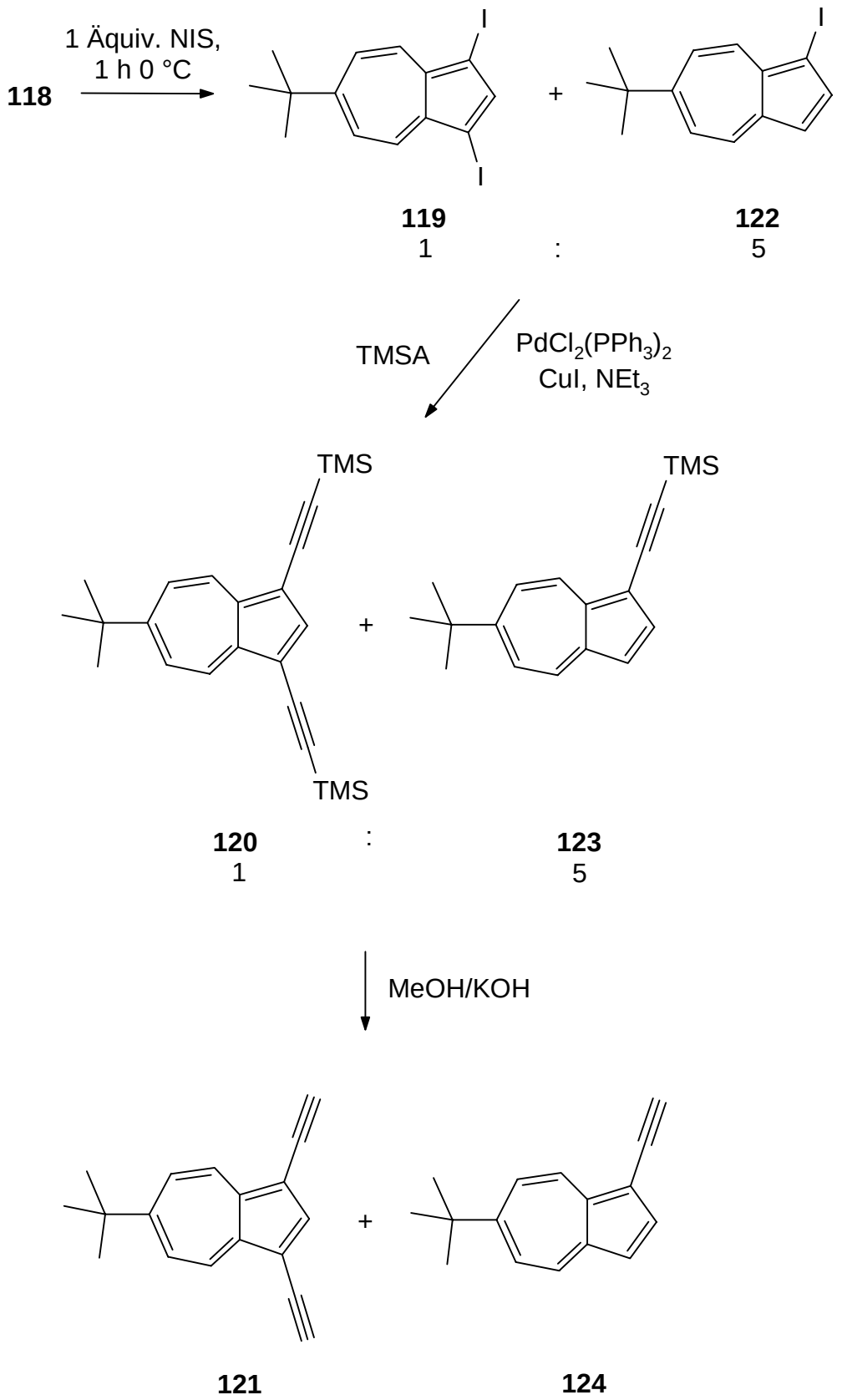


Erwartungsgemäß konnte durch Reaktion von 6-*tert*-Butylazulen (**118**) mit zwei Äquivalenten N-Iodsuccinimid das 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) in einer Ausbeute von 67% erhalten werden. Da bei Umsetzung von **118** mit N-Iodsuccinimid bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten dünnschichtchromatographisch eine Zersetzung des gebildeten Diiodazulens **119** beobachtet wurde, war es notwendig, die Reaktion bei 0 °C durchzuführen und nach ca. 3 h abzubrechen. Das so erhaltene 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) fiel dabei als dunkelgrüne, faserige Blättchen vom Schmelzpunkt 96 - 98 °C (Zers.) analysenrein an und weist im UV/Vis-Spektrum gegenüber 1,3-Diiodazulen (**42**) eine hypsochrome Verschiebung der A-Bande von λ_{max} = 606 nm nach λ_{max} = 599 nm auf, wie sie nach der *Plattnerschen* Regel[68] für Azulen-Derivate mit Alkylsubstituenten in 6-Position zu erwarten ist. **33**

Anschließende Ethinylierung des 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulens (**119**) mit Trimethylsilylacetylen nach *Hagihara-Sonogashira*[50] führte mit einer Ausbeute von 76% zum 6-*tert*-Butyl-1,3-bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**120**), das analysenrein als grüne, büschelförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 105 °C (Zers.) erhalten wurde. Auch hier zeigt ein Vergleich der UV/Vis-Spektren die durch die *tert*-Butylgruppe in 6-Position bewirkte charakteristische hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Azulenbande um $\Delta\lambda$ = 17 nm gegenüber der des 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulens. (**40**). Nachfolgende Desilylierung von **120** mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung lieferte in quantitativer Ausbeute den Kohlenwasserstoff **121** als dunkelblaue Kristalle vom Schmelzpunkt 100 - 102 °C (Zers.). Im Vergleich zum unsubstituierten 1,3-Diethinylazulen (**41**) ist dessen 6-*tert*-Butyl-Derivat **121** beständiger, was vermutlich auf einen stabilisierenden Einfluß der *tert*-Butylgruppe zurückzuführen ist.[92] Die Struktur des terminalen Diacetylens **121** wurde durch die üblichen spektroskopischen Methoden sowie elementaranalytisch gesichert. Strukturbeweisend sind neben den für die Ethinyl-Gruppe charakteristischen Schwingungsbanden im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu}$ = 3278 und 2089 cm^{-1} die Resonanzen der acetylenischen Protonen im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ_H = 3.44 und im ^{13}C-NMR-Spektrum die Signale der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome bei δ_C = 79.47 und 81.17, die mit denen des 1,3-Diethinylazulens (**41**) annähernd übereinstimmen.

5.2 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (124)

Nach diesem Ergebnis lag es nahe, analog zur Darstellung des 1-Ethinylazulens (**24**) auch das 6-*tert*-Butylazulen (**118**) mit einem Äquivalent N-Iodsuccinimid zu iodieren und aus dem dabei zu erwartenden Gemisch von 6-*tert*-Butyl-1-iod- und 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**122**) bzw. (**119**), durch anschließende Ethinylierung und Desilylierung das 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) darzustellen.



In der Tat lieferte die Umsetzung von 6-*tert*-Butylazulen (**118**) mit einem Äquivalent N-Iodsuccinimid ein nicht trennbares Gemisch aus 6-*tert*-Butyl-1- **36**

iodazulen (**122**) und 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) im Verhältnis 5:1*. Dessen anschließende Reaktion mit Trimethylsilylacetylen in Anwesenheit von Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und Kupfer(I)-iodid in Triethylamin führte zu einem Gemisch aus 6-*tert*-Butyl-1-(trimethylsilylethinyl)azulen (**123**) und 6-*tert*-Butyl-1,3-bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**120**) (Verhältnis 5:1*), aus dem mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung die chromatographisch leicht voneinander trennbaren Kohlenwasserstoffe **121** und **124** erhalten werden konnten. Das 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) wurde dabei in einer Ausbeute von bis zu 38% bzgl. des eingesetzten 6-*tert*-Butylazulens (**118**) als leuchtend blaue Nadeln vom Schmelzpunkt 64 - 66 °C (Zers.) isoliert, während das 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) in einer Ausbeute von ca. 10% erhalten wurde. Lösungen des durch NMR-spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse identifizierten 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulens (**124**) zeigen ihr längstwelliges Hauptmaximum bei λ_{max} = 587 nm, das entsprechend der *Plattner'schen* Regel[68] um $\Delta\lambda$ = 15 nm gegenüber dem des 1-Ethinylazulens (**24**) (λ_{max} = 602 nm) hypsochrom verschoben ist. Im IR-Spektrum findet man die -C≡C-H bzw. -C≡C-Streckschwingungsbanden bei $\tilde{\nu}$ = 3266 bzw. 2091 cm^{-1}. Das Resonanzsignal des acetylenischen Protons erscheint im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ_H = 3.52 und die der acetylenischen Kohlenstoffatome im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man bei δ_C = 80.70 und 81.11.

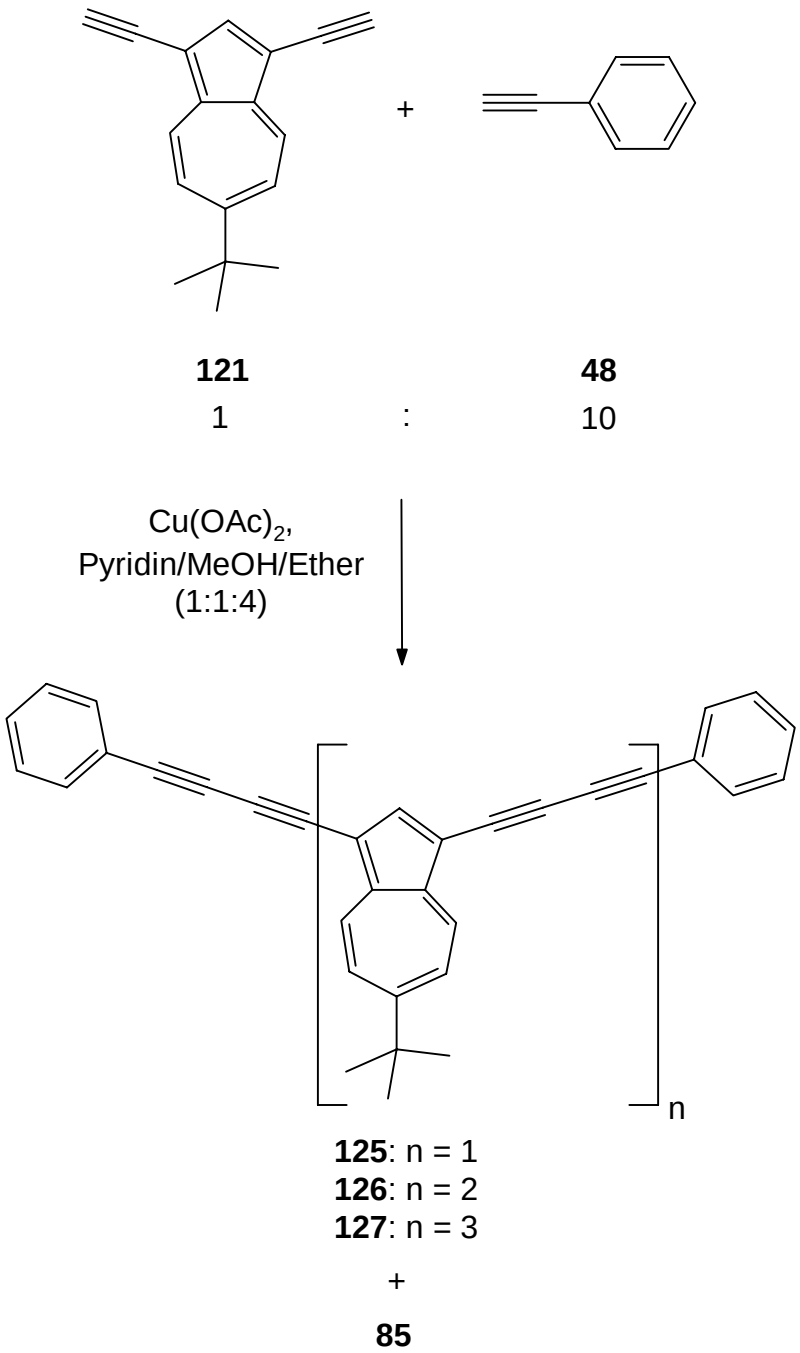
5.3 Darstellung und Eigenschaften von Oligo(6-*tert*-butyl-1,3-azulenylenbutadiinylen)en

Nach der Synthese des 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulens (**121**) sowie 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulens (**124**) sollten diese in butadiinylen-verbrückte Oligoazulene überführt werden, von denen eine gegenüber den entsprechenden Azulen-Derivaten ohne *tert*-Butylsubstituenten in 6-Position (im folgenden auch als „unsubstituierte Azulene" bezeichnet) verbesserte Löslichkeiten zu erwarten waren.

Um zunächst Informationen über die Reaktivität und das Löslichkeitsverhalten der sich vom 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) ableitenden Oligo(6-*tert*-butyl-1,3-

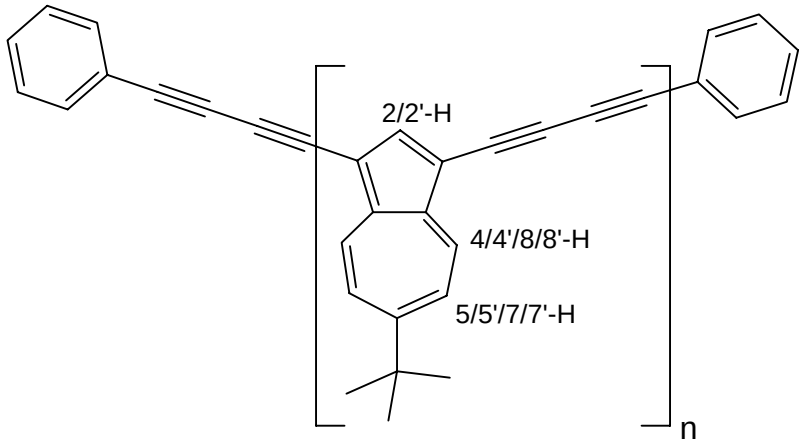
* Das Verhältnis **122** : **119** bzw. **123** : **120** wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

azulenylenbutadiinylen)e zu erhalten, wurden in Analogie zu den in Kapitel 4.1 mit 1,3-Diethinylazulen (**41**) durchgeführten „End-capping“-Kupplungs-Reaktionen, in Zusammenarbeit mit *Elwahy*[93], gemischte oxidative Kupplungsversuche unter *Eglington*-Bedingungen[28,70] durchgeführt. Diese sollten bei Einsatz des 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulens (**121**) und Phenylacetylens (**48**) zum Tetrain **125** führen.



Erwartungsgemäß konnte durch Umsetzung eines Gemisches aus 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) und Phenylacetylen (**48**) im Verhältnis 1:10 in einer Kupfer(II)-acetat-Suspension neben dem Dimerisierungsprodukt **85** das Tetrain **125** in einer Ausbeute von 58% als grünblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 260 - 261 °C (Zers.) erhalten werden. Aufgrund der löslichkeitsverbessernden *tert*-Butylgruppen in 6-Position konnten bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes auch das Hexain **126** als braune Nadeln vom Schmelzpunkt 173 - 175 °C (Zers.) sowie das Octain **127** als schwarze Kristalle, die bis 275 °C nicht schmelzen, in Ausbeuten von 7 bzw. 2% analysenrein isoliert werden. Die geringen Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe **126** und **127** ließen sich dabei auch durch Variation der Mengenverhältnisse zwischen Diin **121** und Phenylacetylen (**48**) nicht steigern.

Strukturbeweisend für die neuartigen Kohlenwasserstoffe **125** - **127** sind neben den korrekten Molekülpeaks in den Massenspektren bei m/z = 432 (**125**), 662 (**126**) bzw. 892 (**127**) vor allem die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren. Die ^{1}H-NMR-Spektren der Homologen **125** - **127** unterscheiden sich in erster Linie durch die Anzahl der verschiedenen Signale und die Integralverhältnisse der drei Signalgruppen, in welche die ^{1}H-NMR-Spektren jeweils unterteilt werden können. Neben den Signalen für die *tert*-Butylgruppen erkennt man, wie aus Abbildung 20 ersichtlich, die Protonensignale der terminalen Phenylgruppen zusammen mit denen von 5-H und 7-H der Azulensysteme einheitlich bei höchstem Feld im Bereich δ_H = 7.33 - 7.64. Bei δ_H = 8.01 - 8.05 erscheinen die Resonanzen der Protonen in 2-Position der Azuleneinheiten als Singuletts, die wie bereits zuvor im Falle der Oligoazulene **90** - **92** aufgrund ihrer geringfügig unterschiedlichen chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Stellung des entsprechenden Azulenteilstücks innerhalb der Oligomerenkette, quasi als „Sonden“, eine einfache Bestimmung der Anzahl der Azuleneinheiten in den jeweiligen Oligomeren ermöglichen. Bei tiefstem Feld im Bereich δ_H = 8.51 - 8.59 sind die sich teilweise überlagernden Signale von 4-H und 8-H als charakteristische Dubletts (J = 10.7 - 10.9 Hz) zu beobachten.



125: n = 1
126: n = 2
127: n = 3

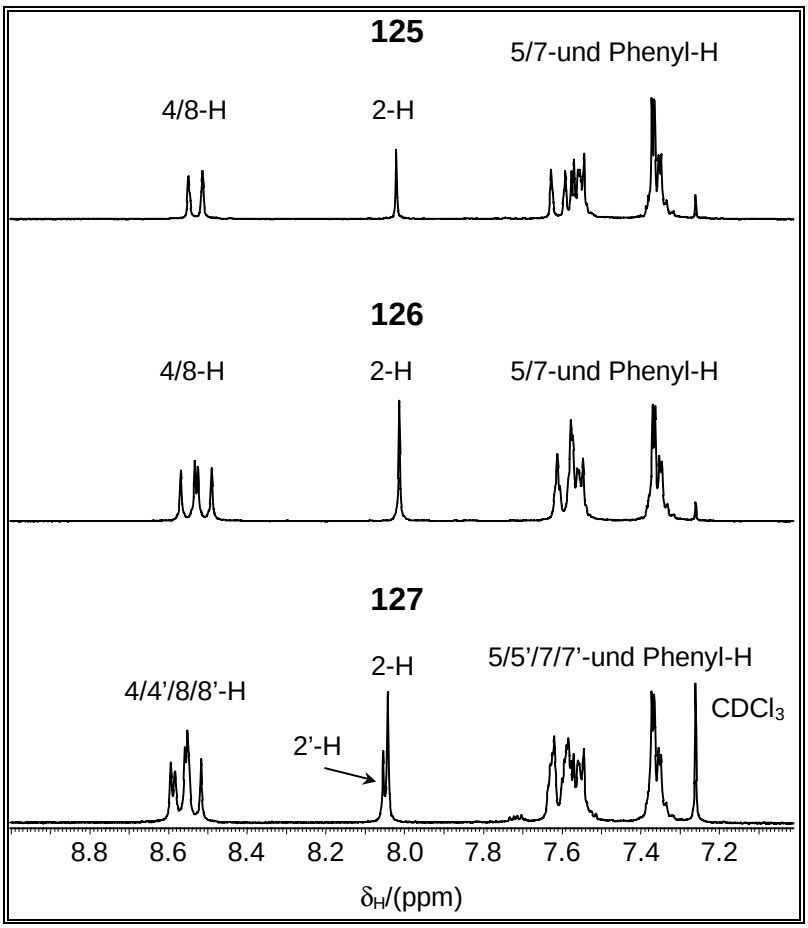


Abbildung 20: 300-MHz-^{1}H-NMR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **125 - 127** im Bereich von δ_H = 7.0 - 9.0 in $CDCl_3$.

Die ^{13}C-NMR-Spektren von **125 - 127** lassen trotz der mit wachsender Oligomerenlänge zunehmenden Komplexität die steigende Anzahl der Resonanzsignale in dem für acetylenische Kohlenstoffatome charakteristischen Bereich von δ_C = 74.73 - 82.71 erkennen.

In den IR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **125 - 127** findet man jeweils zwei intensive -C≡C-Streckschwingungsbanden im Bereich von $\tilde{\nu}$ = 2180 - 2199 bzw. 2122 - 2137 cm^{-1}. Dabei ändert sich die Lage und Intensität dieser Banden in charakteristischer Weise mit der Kettenlänge. So nimmt die Energie jeweils beider -C≡C-Streckschwingungsbanden mit zunehmender Anzahl der Azuleneinheiten ab, während sich gleichzeitig das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Banden mit wachsender Molekülgröße zugunsten der energiärmeren Bande umkehrt (siehe Tabelle 13 und Abbildung 21). Unter der Voraussetzung, daß die Intensität der -C≡C-Streckschwingungsbande neben der Übergangswahrscheinlichkeit und der mit der Schwingung verbundenen Dipolmomentsänderung von der Anzahl der acetylenischen Bindungen im Molekül abhängig ist, können die energieärmeren Absorptionsbanden den in 1- bzw. 3-Position der Azulenmoleküle gebundenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen zugeordnet werden, während die energiereicheren acetylenischen IR-Banden der Phenylacetylen-Teilstruktur entsprechen (s. Abbildung 22).

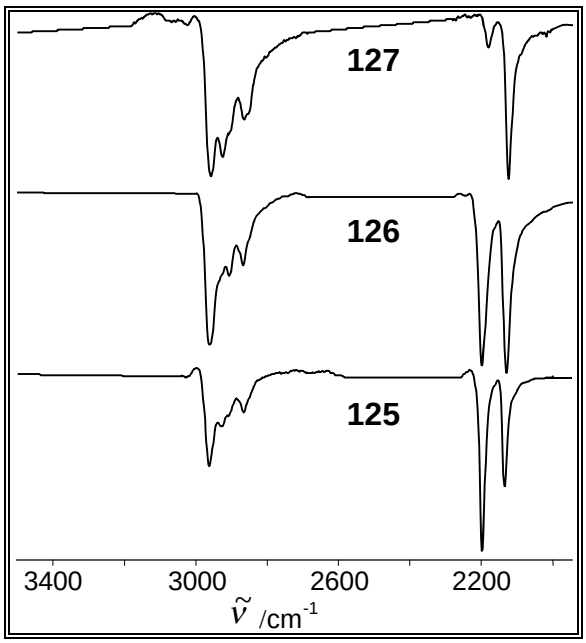


Abbildung 21: IR-Spektren (KBr) der Kohlenwasserstoffe **125 - 127** im Bereich $\tilde{\nu}$ = 2000-3500 cm-1.

	125	**126**	**127**
$\tilde{\nu}_1$ (cm^{-1})	2137	2131	2122
$\tilde{\nu}_2$ (cm^{-1})	2199	2198	2180
T($\tilde{\nu}_1/\tilde{\nu}_2$)	0.88	1	1.14

Tabelle 13: Lage und Intensitätsverhältnisse der -C≡C-Streckschwingungsbanden in den IR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **125 - 127** (in KBr; T = Transmission).

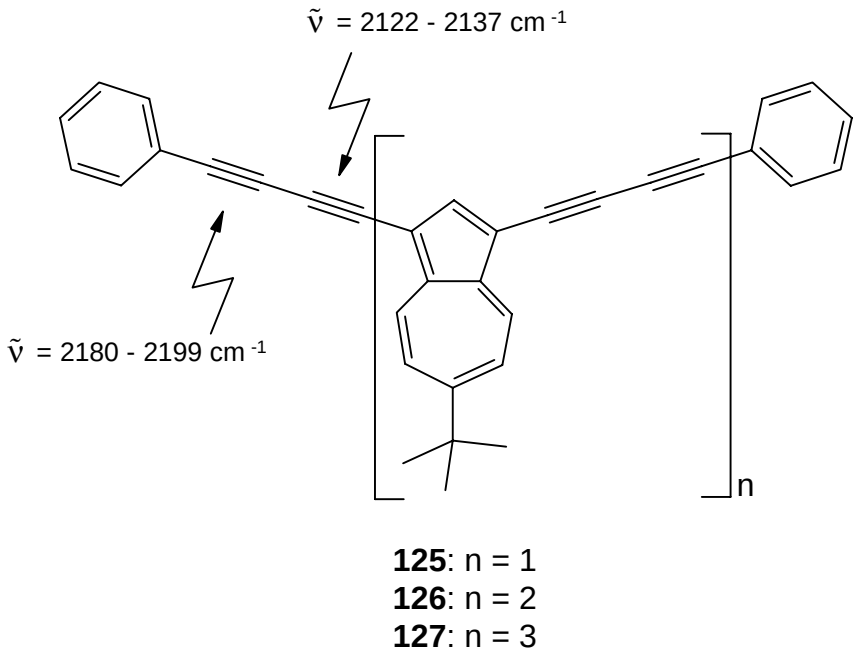


Abbildung 22: Zuordnung der acetylenische Streckschwingungsbanden in den IR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **125** - **127**.

Von den Elektronenspektren der Kohlenwasserstoffe **125** - **127** waren Informationen über eine eventuell zunehmende Delokalisation der π-Elektronensysteme in Abhängigkeit von deren Ausdehnung zu erwarten. Wie Abbildung 23 und Tabelle 14 zu entnehmen ist, verschiebt sich die Lage des Maximums der A-Bande beim Übergang vom Azulen **125** zum Bisazulen **126** von λ_{max} = 599 nm nach λ_{max} = 606 nm nur geringfügig bathochrom und bleibt beim Trisazulen **127** trotz einer weiteren Vergrößerung des π-Systems unverändert. Auch die längstwellige Absorption der B-Bande der Kohlenwasserstoffe **125** - **127** erfährt beim Wechsel vom Azulen **125** zum Bisazulen **126** eine deutliche bathochrome Verschiebung von λ_{max} = 439 nm nach λ_{max} = 464 nm, bleibt aber beim Trisazulen **127** ebenfalls nahezu konstant. Die Extinktionskoeffizienten nehmen mit zunehmender Anzahl von Azuleneinheiten erwartungsgemäß zu.

	125	**126**	**127**
A-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	599 (754)	606 (1710)	606 (1790)
B-Bande $\lambda_{max}(\varepsilon)$ [nm]	439 (16700)	464 (21000)	462 (25700)

Tabelle 14: Lage der A- und B-Banden der Kohlenwasserstoffe **125** - **127** in Dichlormethan.

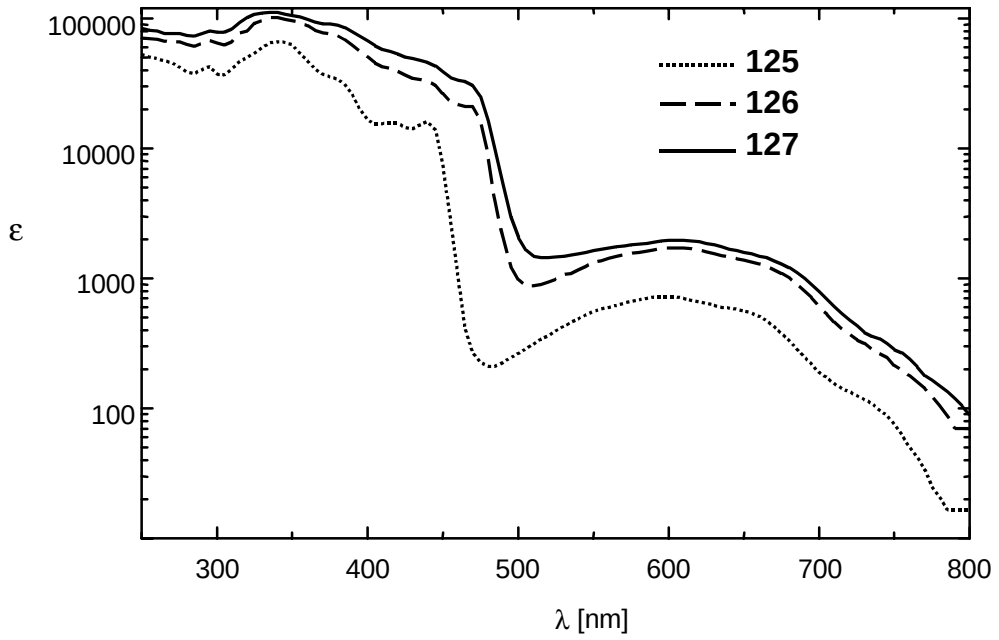
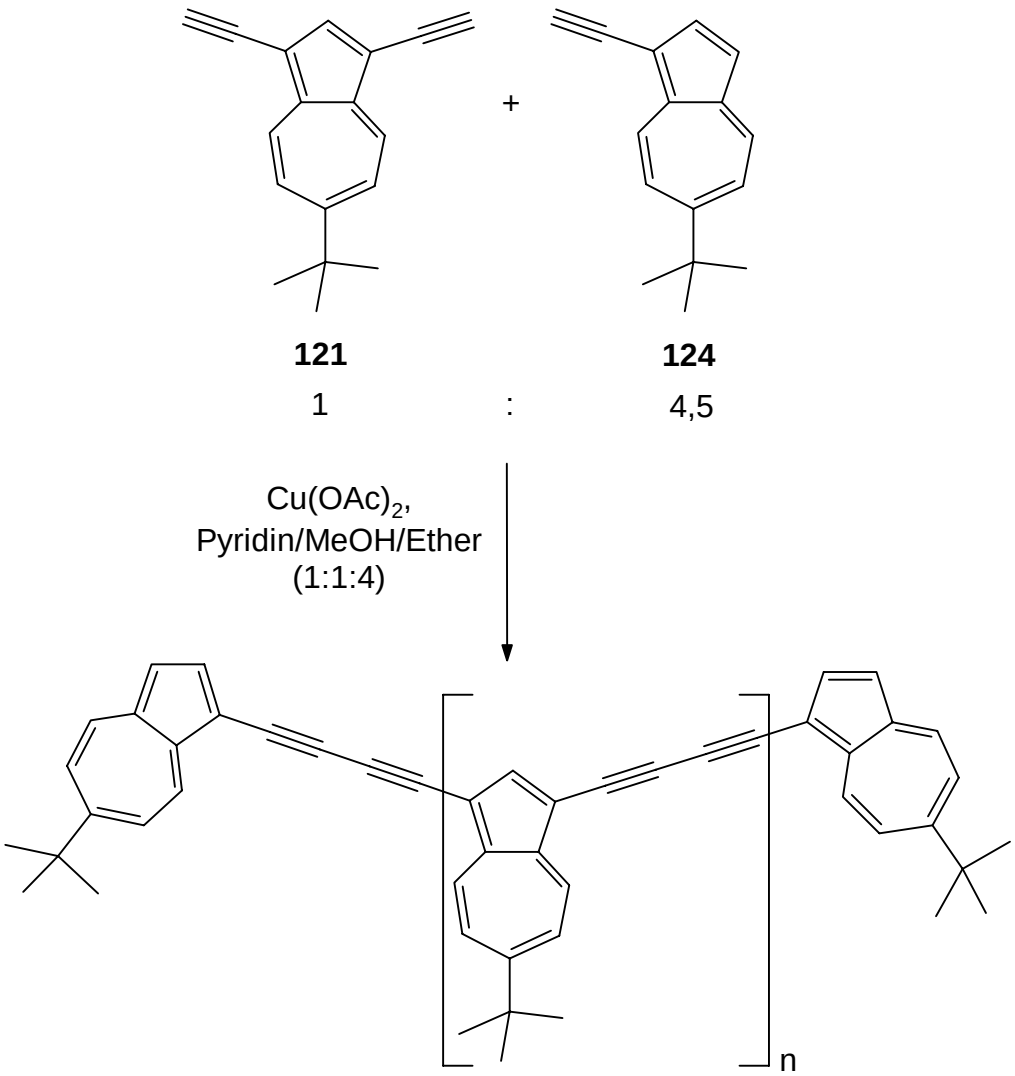


Abbildung 23: UV/Vis-Spektren der Kohlenwasserstoffe **125** - **127** in Dichlormethan

Diese Befunde zeigen, daß innerhalb der Oligomerenreihe **125** - **127** eine zunehmende Vergrößerung des π-Elektronensystems nicht zur erwarteten Absenkung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz führt, wie sie bei vergleichbaren Oligomeren beobachtet wird.[11a,c] Ob dieser Effekt möglicherweise auf einen elektronischen Einfluß der endständigen Phenylbutadiin-Einheiten zurückzuführen ist oder aber, wie bereits in Kapitel 4.4 postuliert, aus einem starken negativen induktiven Effekt der Butadiin-Brücken resultiert, ließ sich anhand der vorliegenden spektroskopischen Daten nicht klären. Weitere Informationen waren von einer Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften homologer butadiinylen-verbrückter Oligoazulene zu erwarten.

Für deren Darstellung wurde die zuvor bereits beschriebene gemischte *Eglington*-Kupplung[28,70] von 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) und 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) erprobt. **38**



128: n = 0
129: n = 1
130: n = 2
131: n = 3

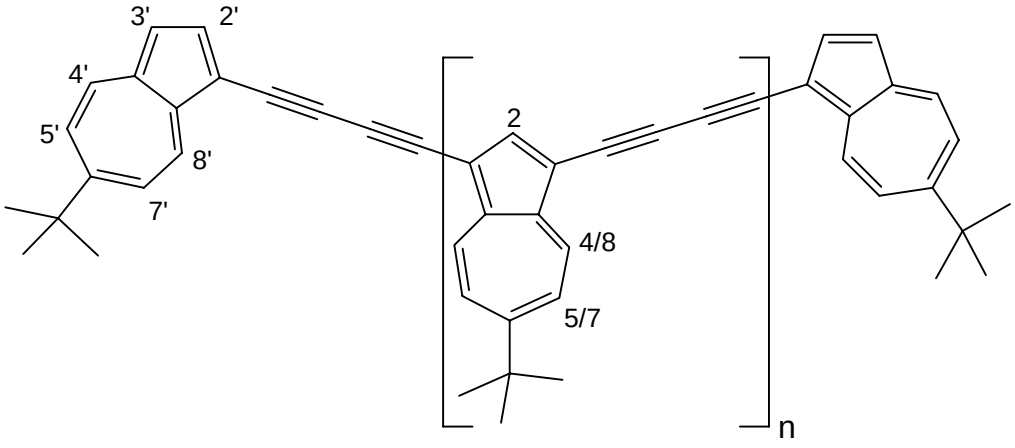
Tatsächlich konnten auf diese Weise neben dem in einer Ausbeute von 46% als Hauptprodukt anfallenden 1,4-Bis(6-*tert*-butylazulen-1-yl)buta-1,3-diin (**128**) sowohl das Trisazulen **129** (25% d. Th.) als auch das Tetraazulen **130** (21% d. Th.) sowie in geringen Mengen das Pentaazulen **131** (1% d. Th.) isoliert werden. Die Strukturen der neuen Kohlenwasserstoffe wurden zweifelsfrei durch die üblichen spektroskopischen Methoden und zusätzlich elementaranalytisch gesichert. Das Bisazulen **128**, welches durch *Eglington*-Kupplung[28,70] von 6-*tert*-Butyl-ethinylazulen (**124**) in einer Ausbeute von 88% d. Th. ebenfalls erhalten werden kann, fällt als dunkelgrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 244 - 245 °C (Zers.) an, während das schwarze, amorphe Pulver des

Tetraazulens **130** und das braunschwarze Pulver des Pentaazulens **131** bis 270 °C nicht schmelzen. Ein auffallendes Verhalten beim Erwärmen weist das Trisazulen **129** auf, dessen schwarze, kugelförmige Kristalle bei 150 - 152 °C explosionsartig platzen, um später bei 203 - 205 °C unter Zersetzung zu schmelzen. Ob beim Erwärmen hierbei möglicherweise topochemische Festkörperreaktionen[94] eine Rolle spielen, konnte aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden.[95]

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **128 - 130**[*] im Bereich von δ_H = 7.0 - 9.0 sind in Abbildung 24 wiedergegeben. Wie bereits im Falle der Kohlenwasserstoffe **125 - 127** lassen sich die Signalgruppen der Oligoazulene **128 - 130** gut zuordnen (Abbildung 24). Die ^{1}H-NMR-Spektren des Trisazulens **129** und Tetraazulens **130** ergeben sich aus einer Überlagerung der Teilspektren des Dimeren **128** und der weiteren Protonensignale der zusätzlich vorhandenen „inneren“ Azulen-Einheiten. In allen drei Fällen sind bei δ_H = 7.95 - 7.96 bzw. 7.20 - 7.26 die Signale von 2‘-H und 3‘-H der äußeren Azuleneinheiten als Dubletts mit der charakteristischen Fünfring-Kopplungskonstante von ^{3}J = 4.0 Hz zu erkennen. Weiterhin findet man die Signale von 5‘-H und 7‘-H der endständigen Azulensysteme als Doppel-Dubletts ($^{3}J_1$ = 10.4 Hz, $^{5}J_2$ = 1.7 Hz) im Bereich zwischen δ_H = 7.44 und 7.52, wobei die Resonanzen von 7‘-H bei etwas niedrigerem Feld erscheinen. Die Signale von 5-H und 7-H der inneren Azulen-Einheiten erscheinen bei tieferem Feld (δ_H = 7.57 - 7.59) als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von ^{3}J = 10.9 Hz. Ebenfalls nahezu einheitlich bei δ_H = 8.24 - 8.26 finden sich die Resonanzsignale 4‘-H der terminalen Azuleneinheiten als Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von ^{3}J = 10.3 Hz und, durch die Nähe der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung bedingt, die Resonanzen von 8‘-H der „äußeren“ Azulene sowie von 4-H und 8-H der „inneren“ Azulene bei tiefstem Feld im Bereich von δ_H = 8.57 - 8.62 als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von ^{3}J = 10.5 Hz.

Auch in den ^{13}C-NMR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **128 - 130** lassen sich die Signale zuordnen, wobei besonders die zunehmende Anzahl der Kohlenstoffsignale in dem für acetylenische Kohlenstoffatome charakteristischen Bereich von δ_C = 78.52 - 80.18 auffällt.[56]

[*] Aufgrund zu geringer Substanzmengen konnte vom Pentameren **131** kein sauberes ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen werden.



128: n = 0
129: n = 1
130: n = 2

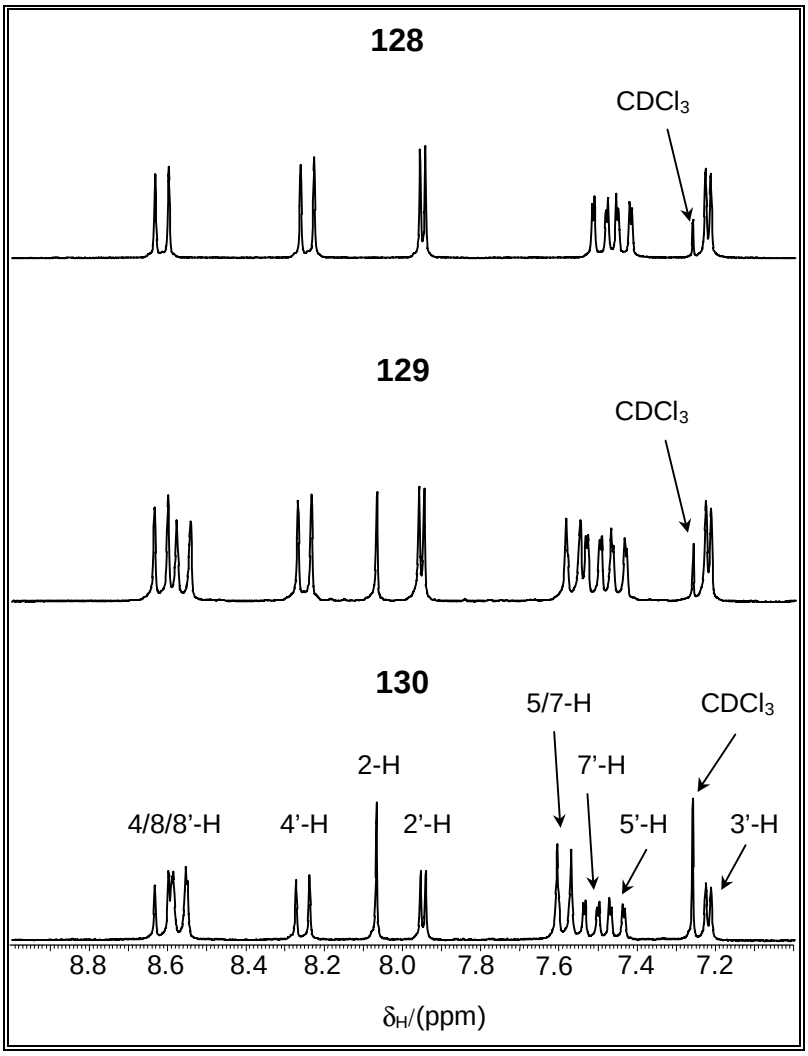


Abbildung 24: 300-MHz-^{1}H-NMR-Spektren der Kohlenwasserstoffe **128 - 130** im Bereich von δ_H = 7.0 - 9.0 in $CDCl_3$.

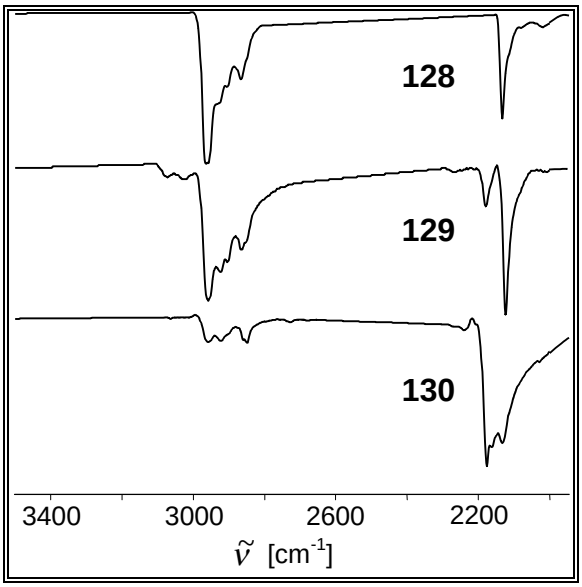


Abbildung 25: IR-Spektren (KBr) der Kohlenwasserstoffe **128** - **130** im Bereich $\tilde{\nu}$ = 2000 - 3500 cm^{-1}.

Die IR-Spektren der Azulene **128** - **130** weisen die –C≡C-Streckschwingungsbande im Bereich von $\tilde{\nu}$ = 2123 - 2176 cm^{-1} auf, wobei beim Trisazulen **129** zwei und beim Tetraazulen **130** drei Banden zu erkennen sind (Abbildung 25). Die Intensität der acetylenischen Schwingungsbanden nimmt dabei im Vergleich zu den Intensitäten der übrigen Banden, insbesondere den C_{sp2}-H-Schwingungsbanden im Bereich $\tilde{\nu}$ = 2860 - 2960 cm^{-1} deutlich zu.

Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren von **128** - **131** läßt - ebenso wie im Falle der Phenylbutadiin-substituierten Oligoazulene **125** - **127** - kaum eine Abhängigkeit der Lage des Maximums der A-Bande von der Oligomerenlänge erkennen. Auch die Lage der B-Bande korreliert nur unbefriedigend mit der Kettenlänge (Tabelle 15). Die UV/Vis-Spektren von **128** - **131** unterscheiden sich vor allem durch eine mit wachsender Kettenlänge abnehmenden Feinstruktur (Abbildung 26).

	118	**128**	**129**	**130**	**131**
A-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	562*	589 (1290)	589 (2310)	594 (2600)	593*
B-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	344*	417 (30200)	409 (63200)	409 (73800)	407*

Tabelle 15: A- und B-Banden der Kohlenwasserstoffe **118** und **128** - **131** in Dichlormethan. (* qualitativ).

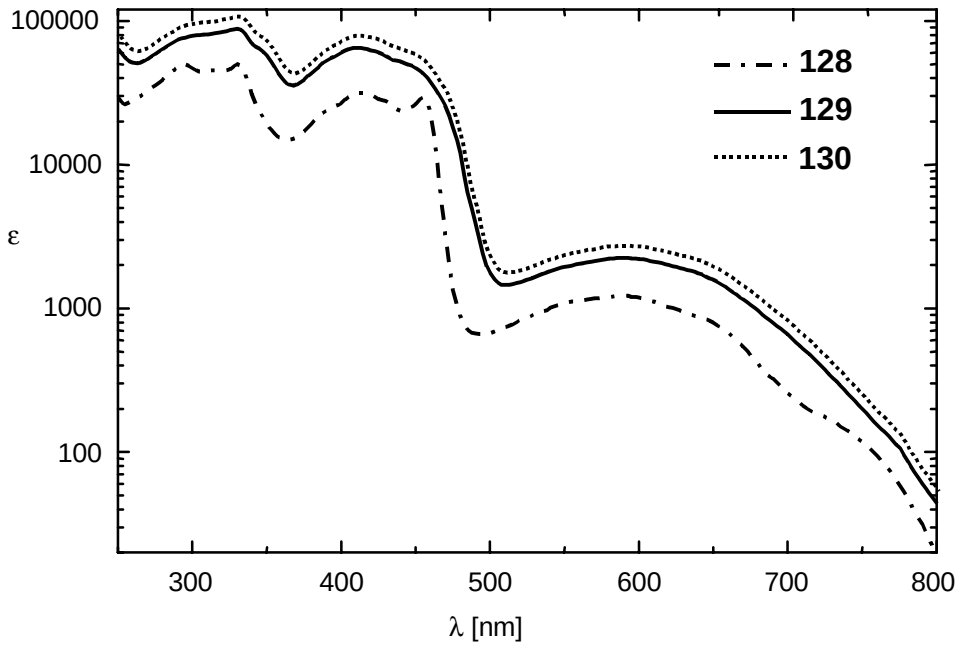


Abbildung 26: UV/Vis-Spektren der Kohlenwasserstoffe **128** - **130** in Dichlormethan

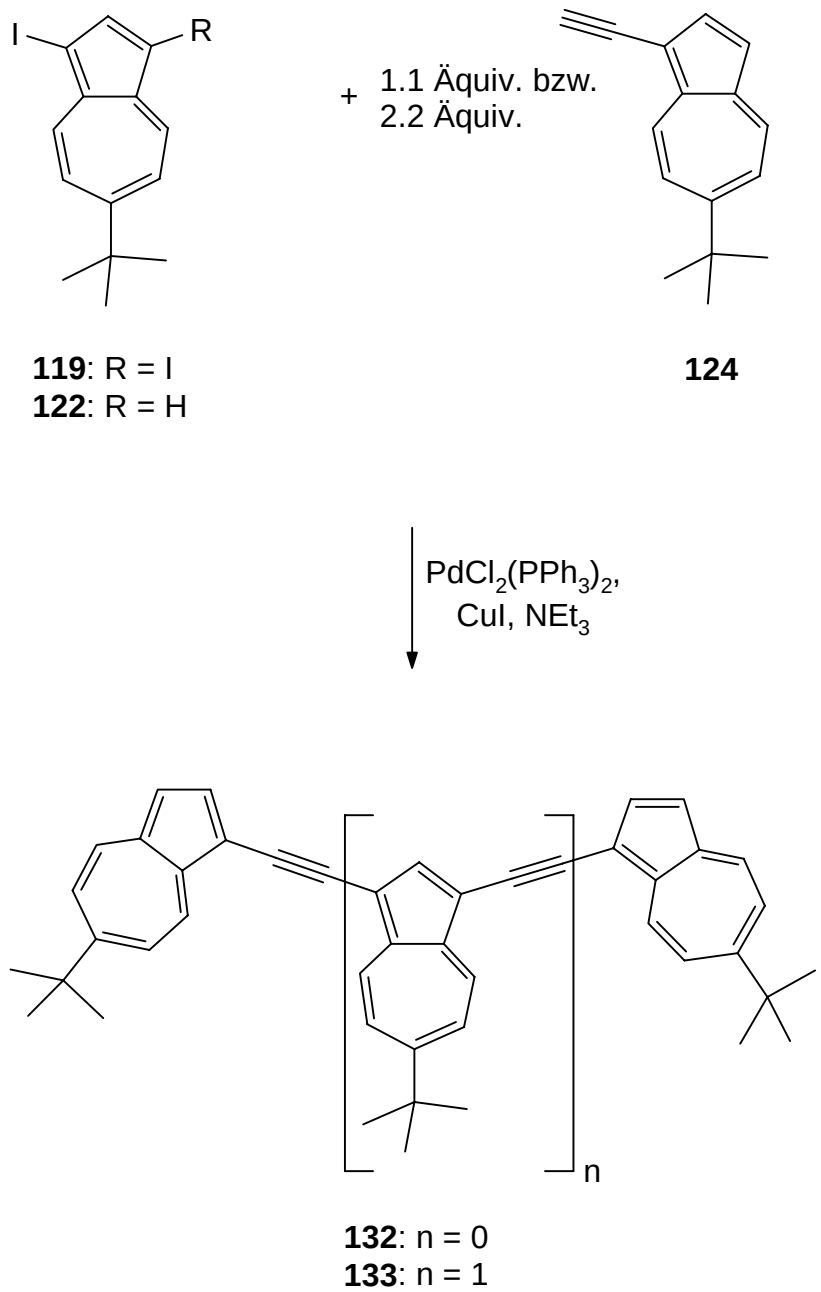
Eine Verringerung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz ΔE läßt sich sowohl in der Reihe der butadiinylen-verbrückten Oligoazulene **125** - **127** als auch bei **128** - **131** nach diesen Befunden nicht beobachten. Eventuell beruht dies auf einem negativen induktiven Substituenteneffekt der Butadiinyl-Substituenten, der zu einer Absenkung der HOMO's der Oligomeren **128 - 131** führt, die durch den entgegengesetzt wirkenden, positiven mesomeren Effekt nicht mehr kompensiert werden kann, um eine Erniedrigung von ΔE zu bewirken.

Aus diesem Grunde erschien es sinnvoll, weitere Syntheseversuche auf die Darstellung ethinylen-verbrückter Oligo-6-*tert*-butylazulene zu konzentrieren. Aufgrund des im Vergleich zum Butadiin-Substituenten schwächeren elektronenziehenden Effektes der Ethinyl-Substituenten sollte es zu einer geringeren Absenkung des HOMO's der Azulenperimeter kommen, wodurch infolge der mit wachsender Oligomerenlänge zunehmenden π-Konjugation eventuell eine Absenkung der HOMO-LUMO-Energiedifferenz ΔE der Oligomeren erreicht werden könnte.

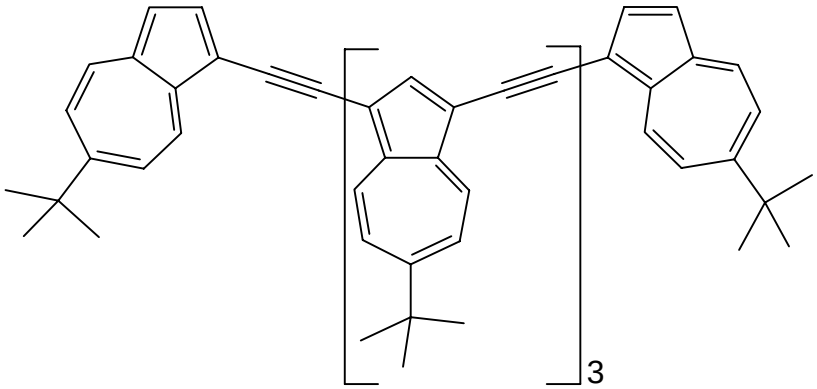
5.4 Darstellung und Eigenschaften von Oligo(6-*tert*-butyl-1,3-azulenylenacetylen)en

Zunächst war es von Interesse, analog zu den in Kapitel 4.3 und 4.5 beschriebenen Synthesen des 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**) und 1,3-Bis[(azulen-1-yl)ethinyl)]azulens (**117**), gezielt die Kohlenwasserstoffe **132** und **133** darzustellen sowie durch Kreuzkupplungsreaktionen geeigneter Bausteine zu versuchen, auch höhere Oligomere zu erhalten.

Nach der zuvor beschriebenen Darstellung des „unsubstituierten“ Dimeren **10** und Trimeren **117** durch Umsetzung von 1-Ethinylazulen (**24**) mit 1-Iodazulen (**43**) bzw. 1,3-Diiodazulen (**42**) war zu erwarten, daß die analogen Reaktionen mit den entsprechenden 6-*tert*-butylierten Monomeren **119**, **122** und **124** zu den Kohlenwasserstoffen **132** und **133** führen sollten. Um dies zu überprüfen, wurde 6-*tert*- **40**
Butyl-1-ethinylazulen (**124**) zu einer Suspension von 6-*tert*-Butyl-1-iodazulen (**122**) **41**
bzw. 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) und einem $PdCl_2(PPh_3)_2$/CuI-Gemisch in Triethylamin gegeben. Anschließende chromatographische Aufarbeitung der tiefgrünen Reaktionmischungen lieferte erwartungsgemäß die ethinylen-verbrückten Azulene **132** und **133** in Ausbeuten von 32% bzw. 66%. Die Strukturzuordnung erfolgte aufgrund der spektroskopischen sowie elementaranalytischen Daten. Das Bisazulen **132** fällt als dunkelgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 169 - 171 °C (Zers.) an und zeigt in seinem UV/Vis-Spektrum im Vergleich zum unsubstituierten Bisazulen **10** gemäß der *Plattner'schen* Regel[68] eine durch die *tert*-Butylgruppen in 6-Position bewirkte hypsochrome Verschiebung des charakteristischen Azulenchromophors im sichtbaren Bereich von λ_{max} = 623 nm nach λ_{max} = 610 nm. Im UV/Vis-Spektrum des Trisazulens **133**, das als braune Kristalle vom Schmelzpunkt 240 - 242 °C (Zers.) erhalten wird, ist ebenfalls im Vergleich zu dem des Kohlenwasserstoffs **117** eine hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums von λ_{max} = 625 nm nach λ_{max} = 618 nm zu beobachten. Das Trisazulen **133** ist im Gegensatz zu dessen unsubstituierten Vertreter **117** noch ausreichend löslich, um chromatographisch gereinigt werden zu können.

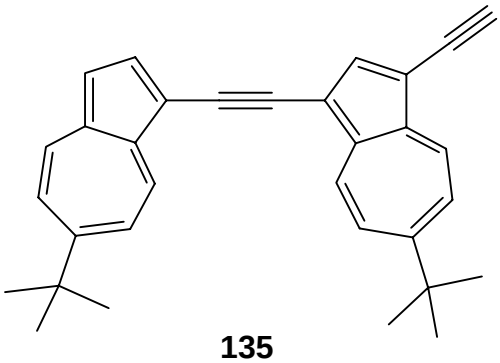


Dies ließ auch eine Synthese und Charakterisierung des Pentaazulens **134** aussichtsreich erscheinen. Ein möglicher Zugang zum Pentameren **134** sollte in einer Kreuzkupplungsreaktion des 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulens (**119**) mit dem Kohlenwasserstoff **135** bestehen. Eine Methode für die Darstellung der trimethylsilylgeschützten Vorstufe **136** böte die *Sonogashira*-Kupplung von 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) mit 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**).

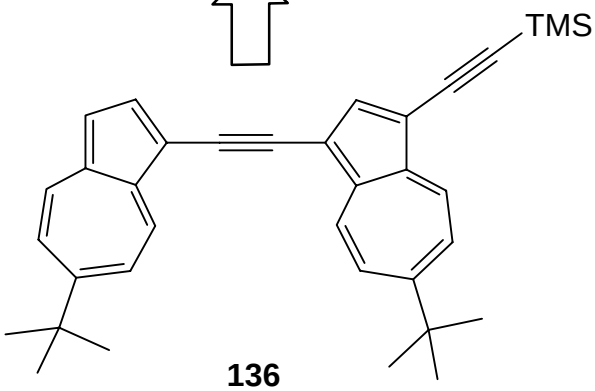


134

Pd 0 **119**

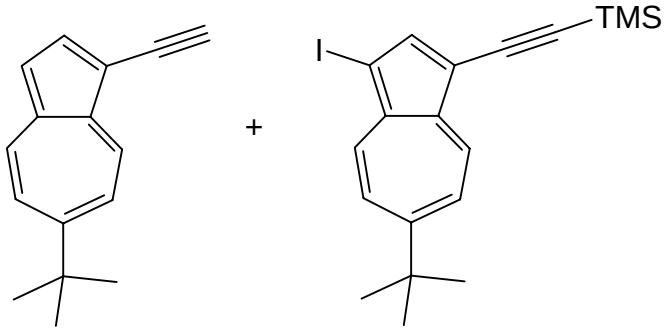


135



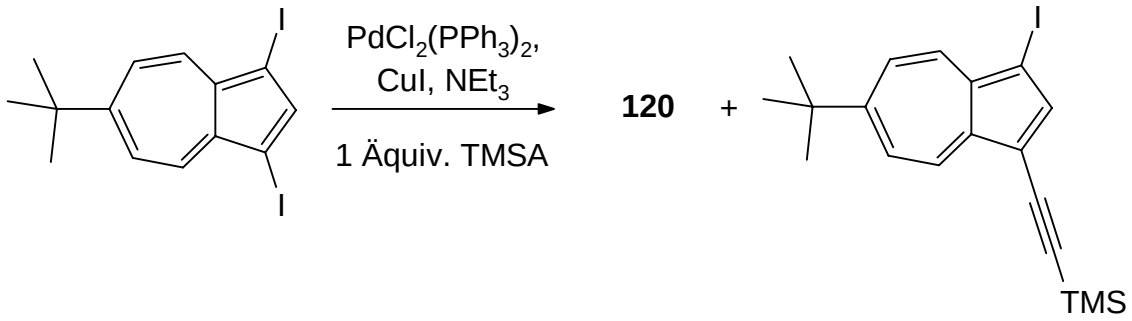
136

Pd 0



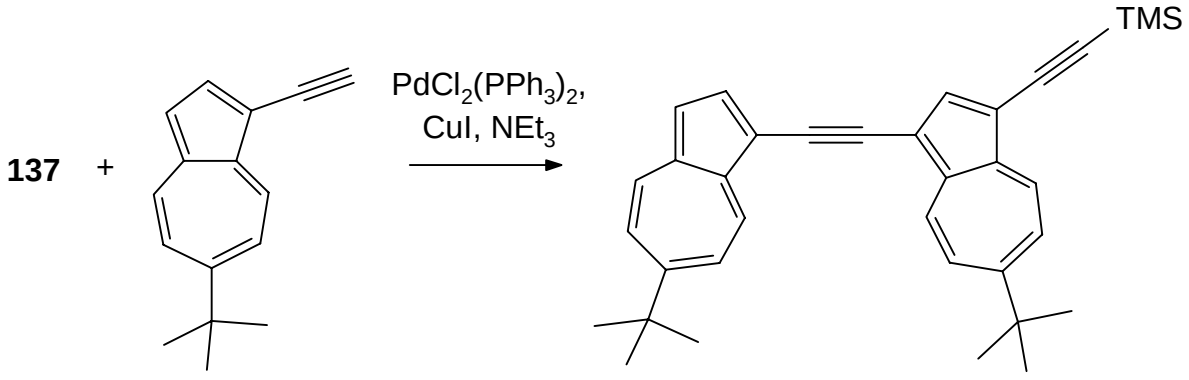
124 **137**

Letzteres sollte sich in Analogie zu dessen unsubstituierten Vertreter **90** durch *Sonogashira*-Kupplung eines Äquivalents Trimethylsilylacetylen mit 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) synthetisieren lassen.



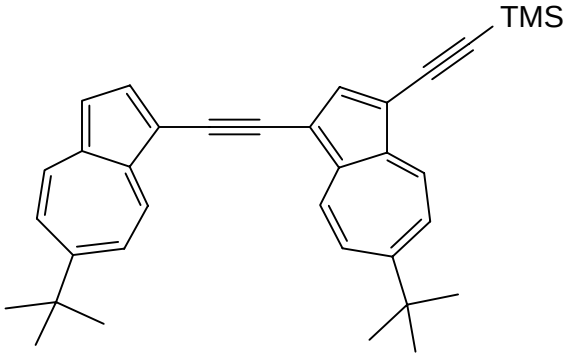
119 **137**

Tatsächlich konnte auf diese Weise das 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)- **42**
azulen (**137**) in einer Ausbeute von 54% als grünblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 98 -
99 °C (Zers.) neben 7% des Diethinylazulens **120** erhalten werden. Das geschützte **43**
Ethinylazulen **137** konnte durch *Sonogashira*-Kupplung mit 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) in das Bisazulen **136** übergeführt werden, das als grünschwarze Kristalle vom Schmelzpunkt 160 - 162 °C (Zers.) in einer Ausbeute von 91% anfiel.



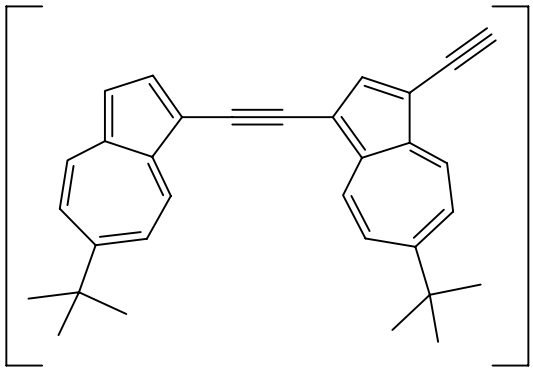
124 **136**

Nach diesem Ergebnis sollte nun geprüft werden, ob durch Desilylierung des Bisazulens **136** und anschließende *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung des terminalen Acetylens **135** mit 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) das Pentaazulen **134** zugänglich ist.

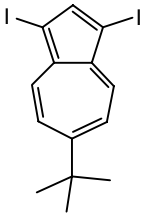


136

MeOH/THF/KOH

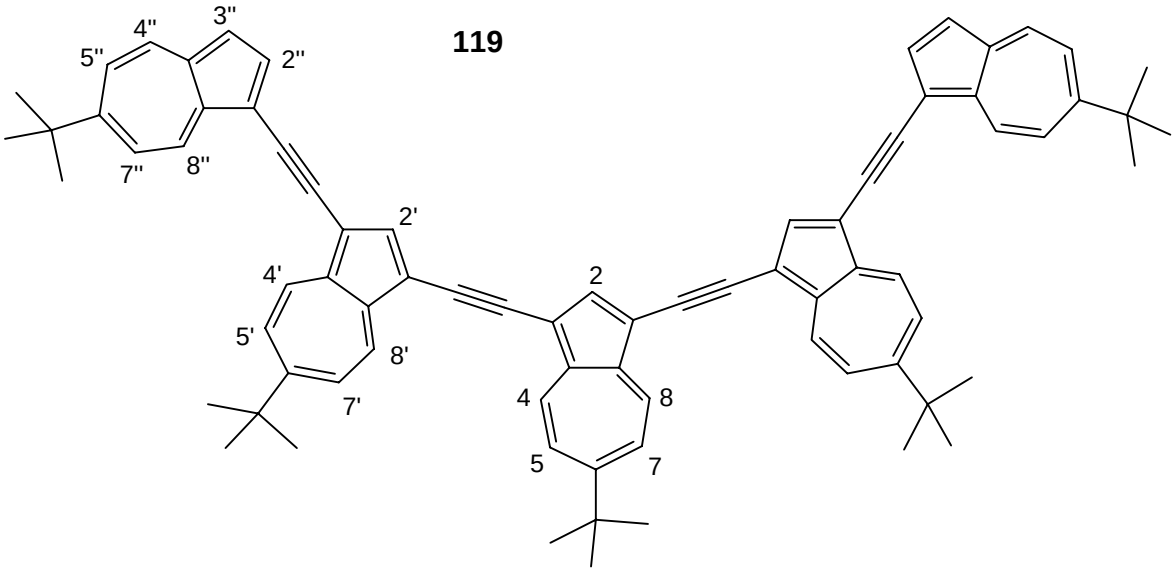


135



$PdCl_2(PPh_3)_2$,
CuI, NEt_3

119



134

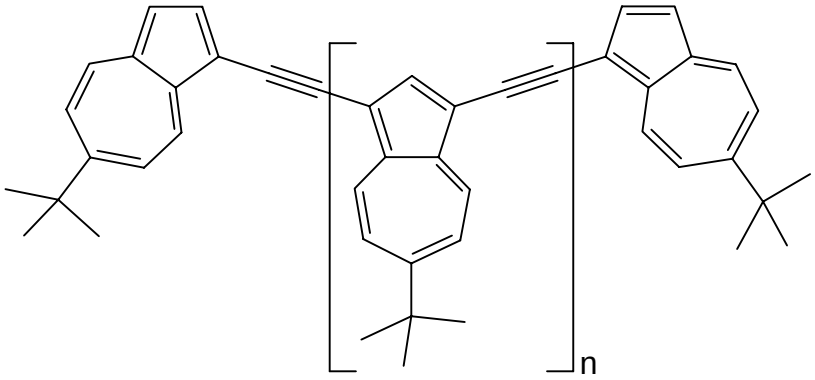
44

Bei der Reaktion einer Suspension des 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulens (**119**), $PdCl_2(PPh_3)_2$ und CuI in Triethylamin mit einer frisch bereiteten Lösung* des Acetylens **135** konnte sofort ein Farbumschlag der Reaktionsmischung von Blau nach Tiefgrün beobachtet werden. Anschließende chromatographische Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte erwartungsgemäß das Pentaazulen **134** in einer Ausbeute von 38% als schwarze Kristalle vom Schmelzpunkt 208 - 210 °C (Zers.). Die Struktur des Kohlenwasserstoffs **134** mit der Summenformel $C_{78}H_{72}$ konnte mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen sowie einer korrekten Elementaranalyse gesichert werden. Im Massenspektrum des Pentaazulens **134** findet man neben dem korrekten Molekülpeak bei m/z = 1008 lediglich Fragmentierungspeaks bei m/z = 504 (M^{2+}) und 78 ($C_4H_9^+$ = *tert*-Butyl$^+$). Im IR-Spektrum fehlt die aus Symmetriegründen IR-inaktive -C≡C-Streckschwingungsbande. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **134** weist drei verschiedene Signale für die unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen im Bereich von δ_H = 1.50-1.53 mit einem Integralverhältnis von 2:2:1 auf. Daneben erscheinen die Signale der Protonen von 5-H und 7-H sowie von 4-H und 8-H der „inneren“ Azulen-Einheiten als überlagerte Multipletts im Bereich von δ_H = 7.53 - 7.59 bzw. δ_H = 8.65 - 8.73, während die Resonanzen der Protonen in 2‘‘-, 3‘‘-, 4‘‘- und 5‘‘-Position der beiden terminalen Azulenteilstücke als Dubletts bzw. doppelte Dubletts bei δ_H = 7.32 (3-H), 7.42 (5-H), 8.03 (2-H) und 8.29 (4-H) zu finden sind. Die Signale der beiden Protonen in 2- bzw. 2‘-Stellung erscheinen als zwei getrennte Singuletts bei δ_H = 8.20 und 8.23 (Abbildung 27). Ein Vergleich mit den ^{1}H-NMR-Spektren des Bisazulens **132** und Trisazulens **133** (Abbildung 27) zeigt, daß die Signale von 4-/8-H und 5-/7-H mit wachsender Oligomerenlänge aufgrund ihrer zunehmenden Äquivalenz bzw. Überlagerung von Dublett-Kopplungsmustern Teilspektren höherer Ordnung ergeben. Die Lage der Protonensignale der inneren Azuleneinheit weisen einen zunehmenden Tieffeldshift auf.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum des Oligomers **134** lassen sich aufgrund der symmetrischen Struktur alle erwarteten Signale zuordnen. Charakteristisch sind die vier Signale der acetylenischen Kohlenstoffatome im Bereich von δ_C = 89.57 - 90.86.

---

* Die Darstellung des Acetylens **135** erfolgte durch Versetzen einer Lösung des geschützten Bisazulens **136** mit KOH-Lösung in einem MeOH/THF-Gemisch. Die Bildung von **135** wurde dünnschichtchromatographisch beobachtet.



132: n = 0
133: n = 1
134: n = 3

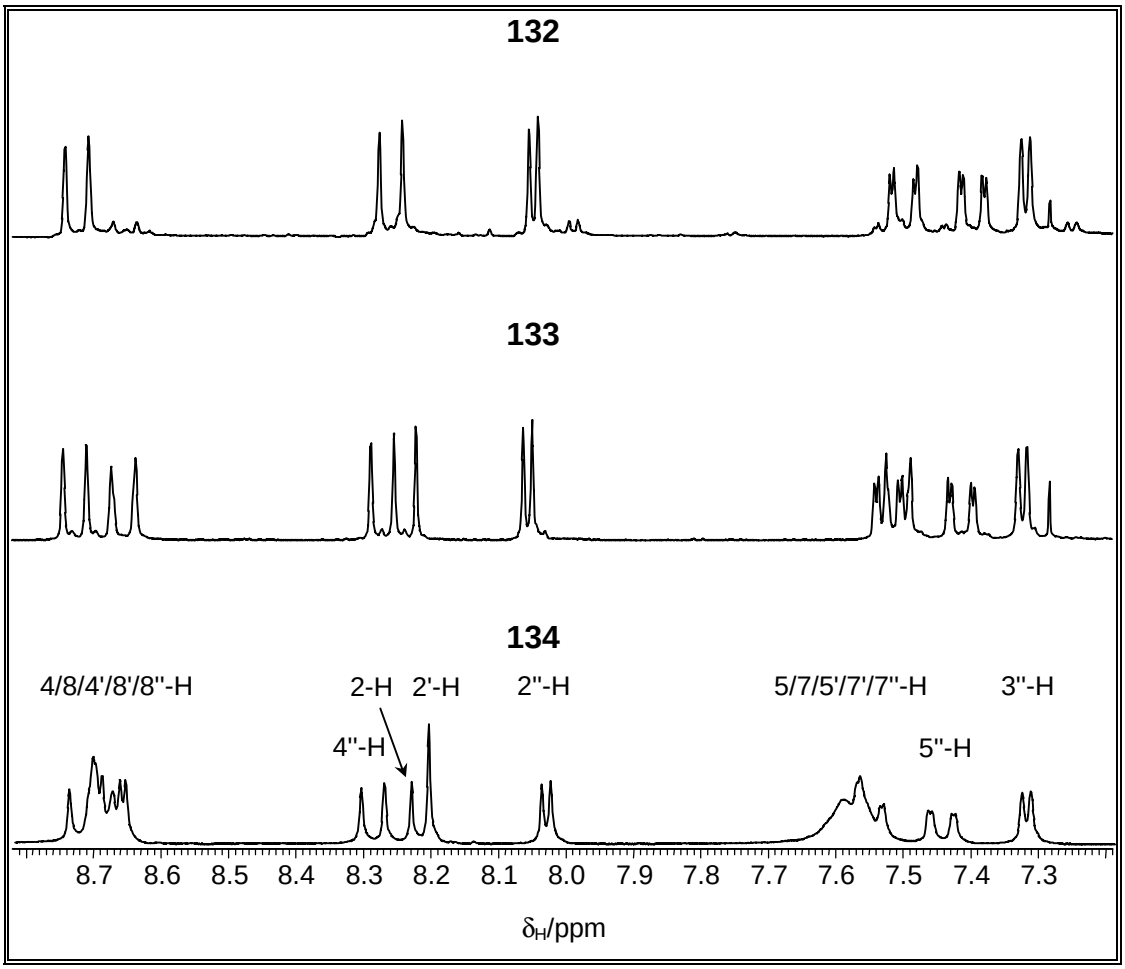


Abbildung 27: 300-MHz-^{1}H-NMR-Spektren des Bisazulens **132**[a], Trisazulens **133**[a] und Pentaazulens **134**[b] im Bereich δ_H = 7.0 - 9.0 ([a]in $CDCl_3$; [b] in CD_2Cl_2)*.

---

* Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit sind nur die Zuordnungen der Protonensignale des Pentaazulens **134** wiedergegeben. Die Numerierung entspricht den auf Seite 94 verwendeten Positionsnummern.

Die UV/Vis-Spektren der Kohlenwasserstoffe **132 - 134** sind in Abbildung 28 wiedergegeben. Mit zunehmender Oligomerenlänge nimmt die Bandenfeinstruktur ab, während die Extinktionskoeffizienten nahezu linear zunehmen.

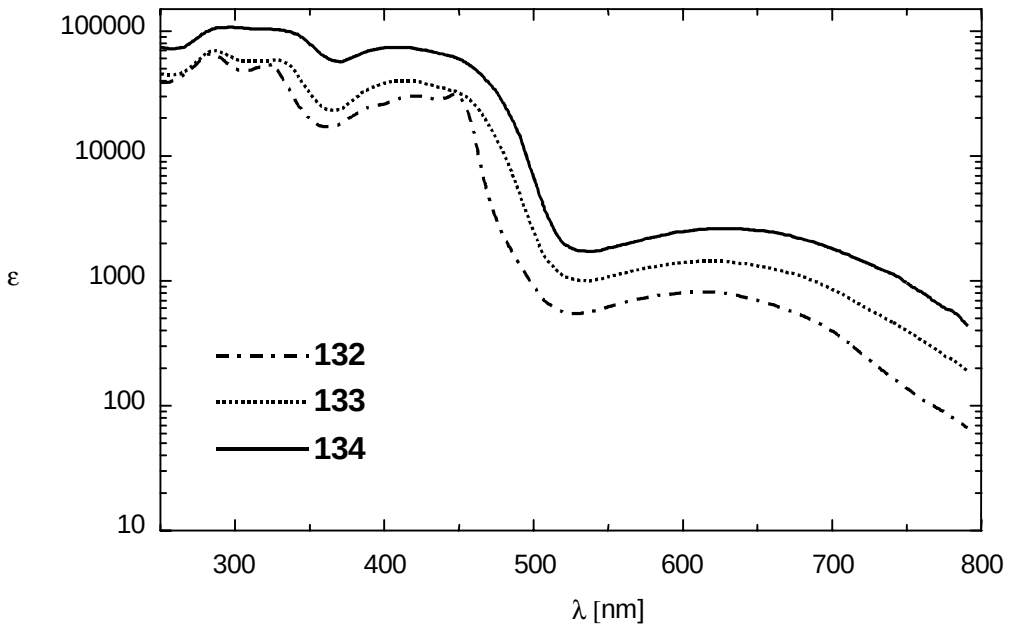


Abbildung 28: UV/Vis-Spektren der Kohlenwasserstoffe **132 - 134** in Dichlormethan.

Die Abnahme der Schwingungsfeinstruktur zeigt ein Vergleich der B-Bandenstrukturen, die in Abbildung 29 als vergrößerter Ausschnitt aus den UV/Vis-Spektren der Acetylene **132 - 134** wiedergegeben ist. Mit zunehmender Länge des π-Konjugationssystems nimmt die Intensität des 0→1-Übergangs gegenüber der des 0→0-Übergangs zu, ähnlich wie es bereits zuvor beim Vergleich der B-Banden der Bisazulene **10** und **11** beobachtet werden konnte (siehe Seite 59). Während im Spektrum des Bisazulens **132** noch vier getrennte Maxima innerhalb der B-Bande zu erkennen sind, weist das des Trimeren **133** nur noch zwei Schwingungsbanden auf, von denen die längstwellige als Schulter erscheint und im Spektrum des Pentameren **134** nur noch angedeutet ist. Die Lage des Maximums der B-Bande zeigt mit zunehmender Kettenlänge eine hypsochrome Verschiebung von λ_{max} = 450 nm nach λ_{max} = 409 nm, während dagegen der Wechsel vom Monomeren **118** zum Bisazulen **132** mit einer deutlichen bathochromen Verschiebung um $\Delta\lambda$ = 106 nm verbunden ist (Tabelle 16).

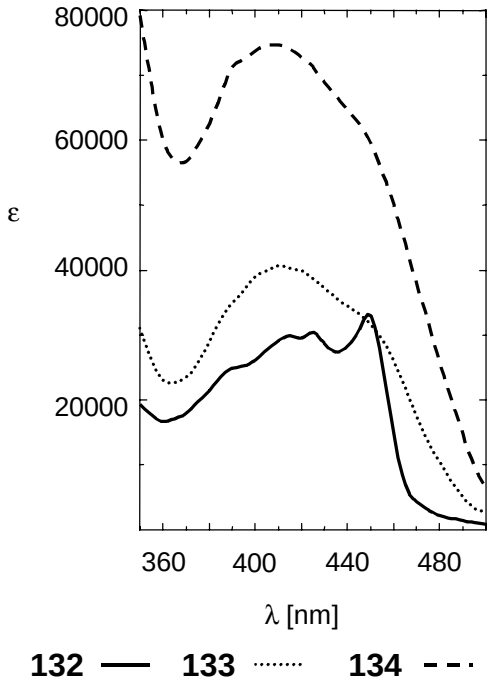


Abbildung 29: B-Banden der Kohlenwasserstoffe **132 - 134** im Bereich von λ = 350-500 nm in Dichlormethan.

Weiterhin lassen die UV/Vis-Spektren (Abbildung 28, Tabelle 16) eine mit der Anzahl der Azuleneinheiten und damit mit zunehmender Vergrößerung des π-Konjugationssystems verbundene bathochrome Verschiebung der A-Bande von λ_{max} = 610 nm nach λ_{max} = 625 nm erkennen.

	118	**132**	**133**	**134**
A-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	562*	610 (1050)	618 (1610)	625 (2740)
B-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	344*	450 (26000)	412 (42800)	409 (73300)

Tabelle 16: A- und B-Banden des 6-*tert*-Butylazulens (**118**) und der Kohlenwasserstoffe **132 - 134** in Dichlormethan (*qualitativ).

Eine Auftragung der λ_{max}-Werte der Kohlenwasserstoffe **132 - 134** gegen die Oligomerenlänge „n“ in Abbildung 30 zeigt, daß λ_{max} gegen einen Grenzwert tendiert. Eine ähnliche Tendenz wird u.a. auch bei den Oligo(1,4-phenylenethinylen)en **139**[58b,96] und Oligo(2,5-thiophenethinylen)en **140**[97] beobachtet (siehe Tabelle 17). Damit unterscheiden sich diese Systeme von den in Kapitel 5.3 beschriebenen butadiinylen-verbrückten Oligomeren **128 - 131**, bei denen bereits beim Trimeren **129** eine

Erweiterung des π-Systems zu keiner zusätzlichen bathochromen Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum führt.

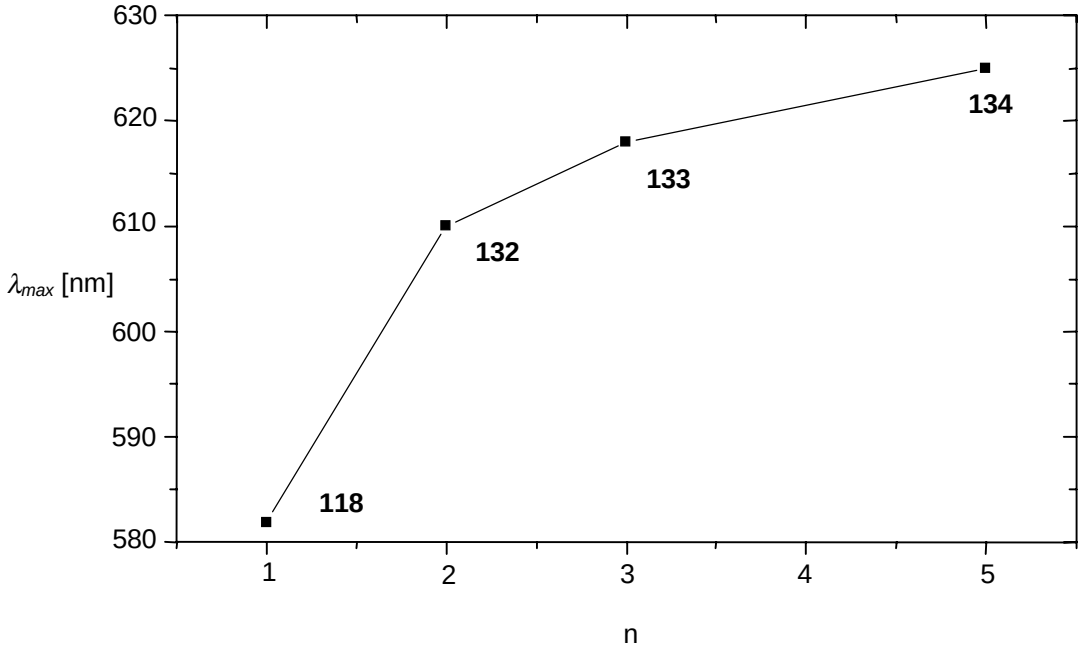


Abbildung 30: Lage der längstwelligen Absorptionsmaxima λ_{max} in [nm] in Abhängigkeit von der Anzahl n der Azuleneinheiten der Kohlenwasserstoffe **118** und **132 - 134** in Dichlormethan.

Diese Befunde lehren, daß in 1,3-ethinylen-verbrückten Oligoazulenen eine π-Konjugation über die Azulensysteme hinweg vorhanden ist, obwohl chinoide Grenzstrukturen wie z.B. im Falle des Oligo(1,4-phenylenethinylen)s **139** und Oligo(2,5-thiophenethinylen)s **140** nicht formuliert werden können.[87]

Aus der graphischen Auftragung der experimentell ermittelten λ_{max}-Werte der Kohlenwasserstoffe **118** und **132 - 134** gegen deren reziproke Kettenlänge 1/n läßt sich die Bandlücke E_g des entsprechenden Polymers ermitteln.[98] Dazu wird die für die Kohlenwasserstoffe **118** und **132 - 134** aus dieser Auftragung resultierende Gerade extrapoliert (Korrelationsfaktor = 0.998, Abbildung 31). Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate entspricht der Absorptionswellenlänge des unendlich langen Polymers **138** in Lösung und somit dessen Bandlücke E_g. Für das Polymer **138** erhält man so einen Endabsorptionswert von 634 nm (1.95 eV).

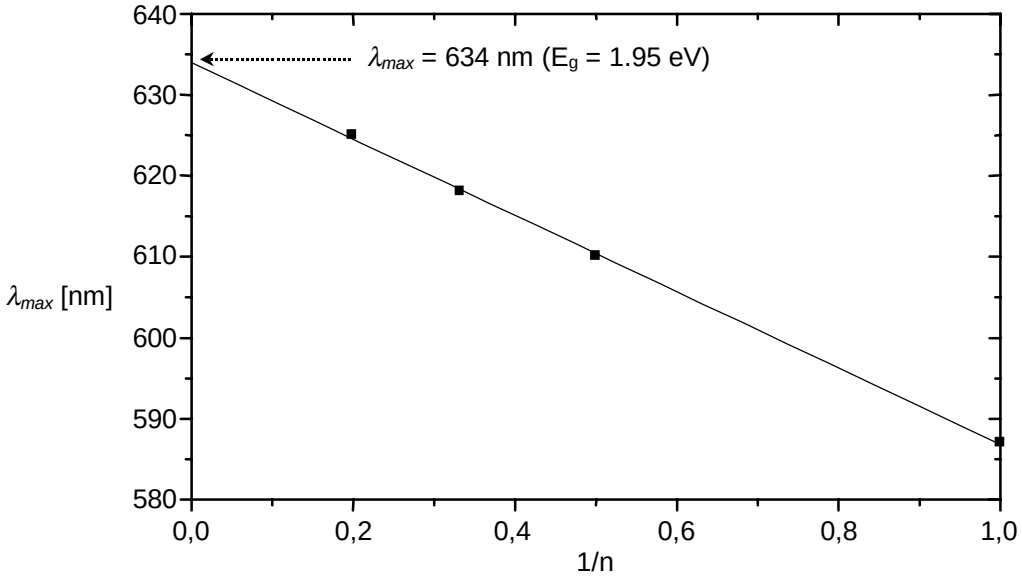
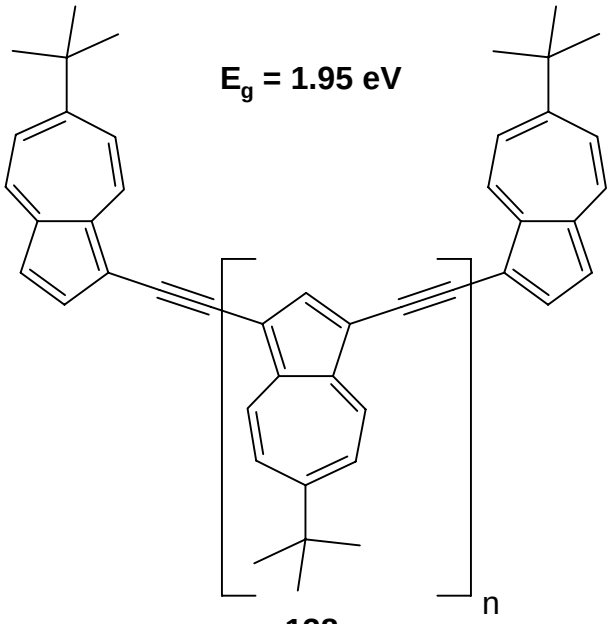


Abbildung 31: Ermittlung der Bandlücke E_g von Poly(6-*tert*-butyl-1,3-azulenylenethinylen) (**138**)

Die Bandlücke E_g des Poly(6-*tert*-butyl-1,3-azulenylenethinylen)s (**138**) ist damit geringer als diejenigen, die für zahlreiche vergleichbare ethinylen- bzw. vinylen-verbrückte Polyaromaten bestimmt wurden (Tabelle 20). Eine vergleichbare Bandlücke weist Poly(9,10-anthrylenethylen)[99] (**143**) mit E_g = 2.0 eV auf. Polyacetylen (**1**) besitzt mit einem Wert von E_g = 1.40 eV die geringste Bandlücke aller bislang untersuchten Kohlenwasserstoffe, worauf u.a. seine gute elektrische Leitfähigkeit im dotierten Zustand zurückgeführt werden kann.



138

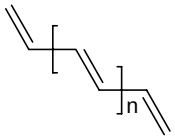
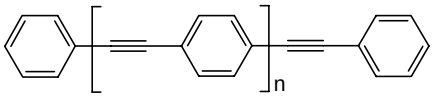
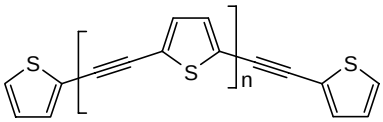
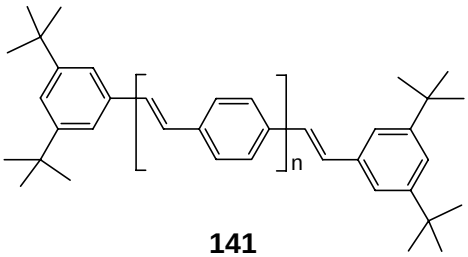
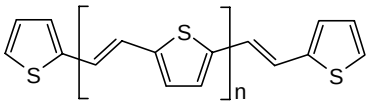
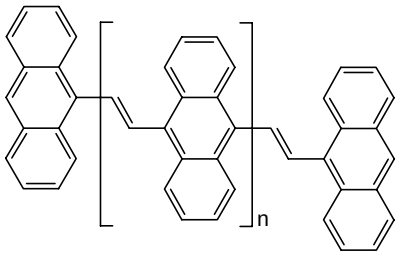
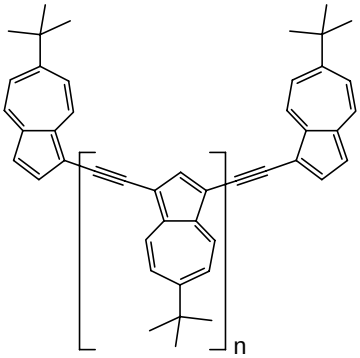
Polymer	E_g (eV)	Literatur
 **1**	1.4	[1]
 **139**	3.25	[58b,96]
 **140**	2.63	[97]
 **141**	2.5	[100]
 **142**	1.7-1.8	[101]
 **143**	2.0	[99]
 **138**	1.95	

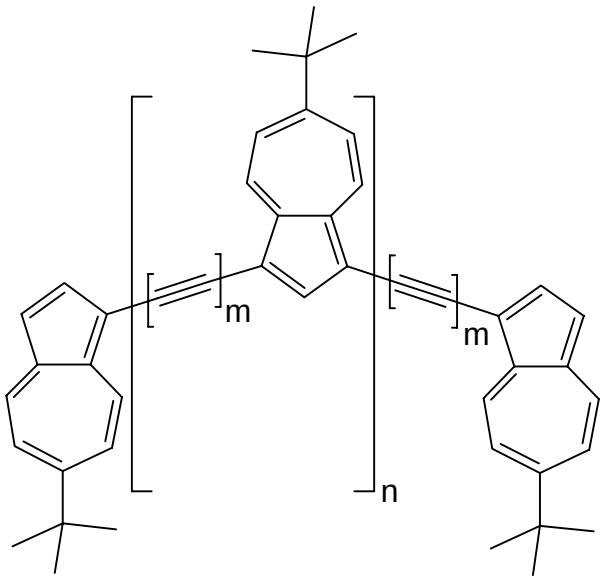
Tabelle 17: Experimentell ermittelte Bandlücken E_g der konjugierter Polymere **1** und **138** - **143**.

Vergleicht man die UV/Vis-Spektren der Kohlenwasserstoffe **132** und **133** mit denen der entsprechenden butadiinylen-verbrückten Oligoazulene **128** und **129** (Abbildung 32), so fallen folgende Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten auf:

- Die A-Banden der Bis- bzw. Trisazulene **128**, **129**, **132** und **133** besitzen im Gegensatz zu den entsprechenden Absorptionen des 6-*tert*-Butylazulens (**118**) nur eine schwache oder keine Feinstruktur. Die langwelligen Absorptionen sind im Vergleich zu der des Monomeren **118** bathochrom verschoben, wobei der Verschiebungsbetrag bei den ethinylen-verbrückten Azulenen **132** und **133** mit $\Delta\lambda$ = 31 - 43 nm deutlich größer ist als bei den entsprechenden butadiinylen-verbrückten Verbindungen **128** und **129** mit $\Delta\lambda$ = 14 nm.

- Während bei den ethinylen-verbrückten Azulenen **132** bzw. **133** die bathochrome Verschiebung der A-Bande mit steigender Anzahl von Azuleneinheiten zunimmt, bleibt die Lage der Absorptionsmaxima des butadiinylen-verbrückten Trisazulens **129** gegenüber der des niederen Homologen **128** unverändert.

- Die Intensität der A-Banden nimmt mit steigender Anzahl von Azuleneinheiten sowohl im Falle der Butadiine **128** bzw. **129** als auch bei den ethinylen-verbrückten Kohlenwasserstoffen **132** und **133** zu. Dabei sind die Extinktionen der A-Banden bei den ethinylen-verbrückten Azulenen **132** und **133** deutlich geringer als bei den korrespondierenden butadiinylen-verbrückten Vertretern **128** und **129**. Dieser Effekt ist auch beim Vergleich der B-Banden der Kohlenwasserstoffe **128**, **129**, **132** und **133** zu beobachten und dürfte auf die größere Ausdehnung des π-Konjugationssystems im Falle der butadiinylen-verbrückten Kohlenwasserstoffe **128** und **129** zurückzuführen sein.



128: m = 2, n = 0
129: m = 2, n = 1
132: m = 1, n = 0
133: m = 1, n = 1

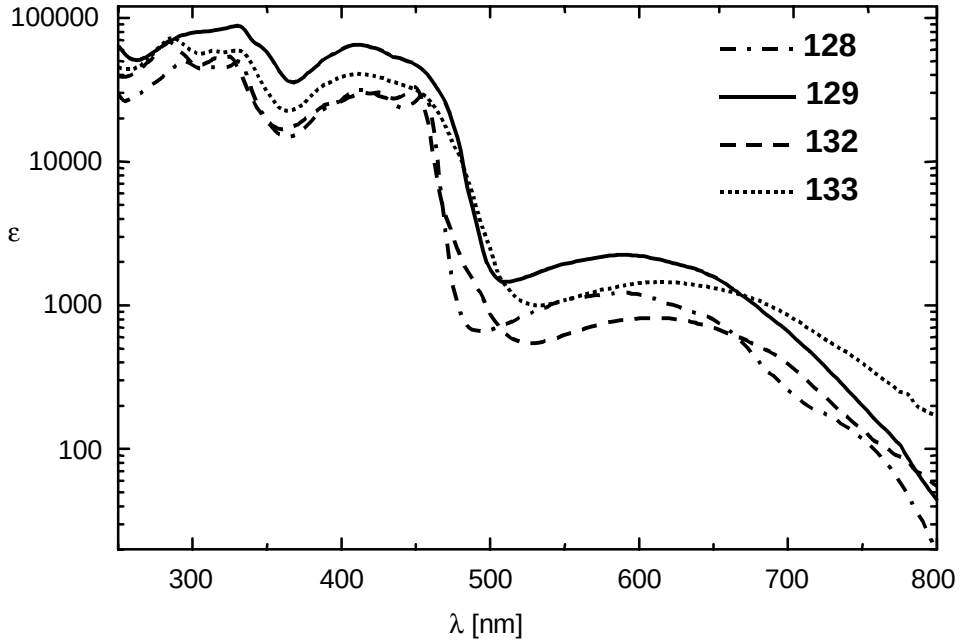


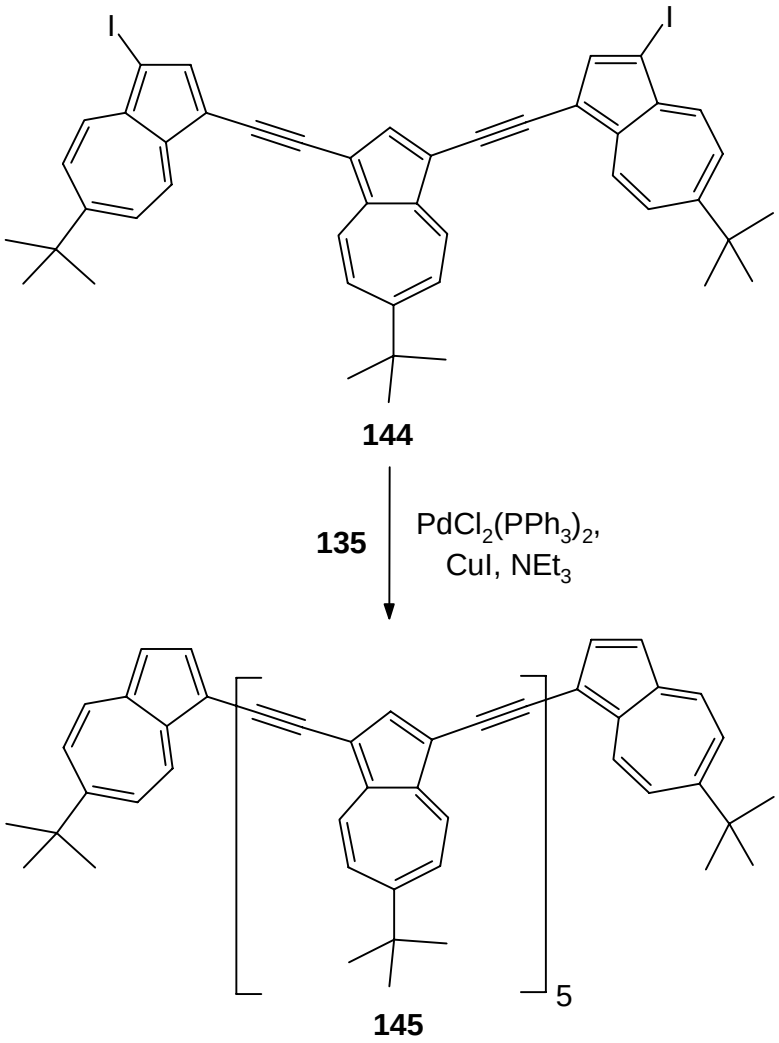
Abbildung 32: UV/Vis-Spektren der Kohlenwasserstoffe **128**, **129**, **132** und **133** in Dichlormethan

	128	**129**	**132**	**133**
A-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	589 (1290)	589 (2310)	606 (1050)	618 (1610)
B-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	417 (30200)	409 (63200)	450 (26000)	412 (42800)

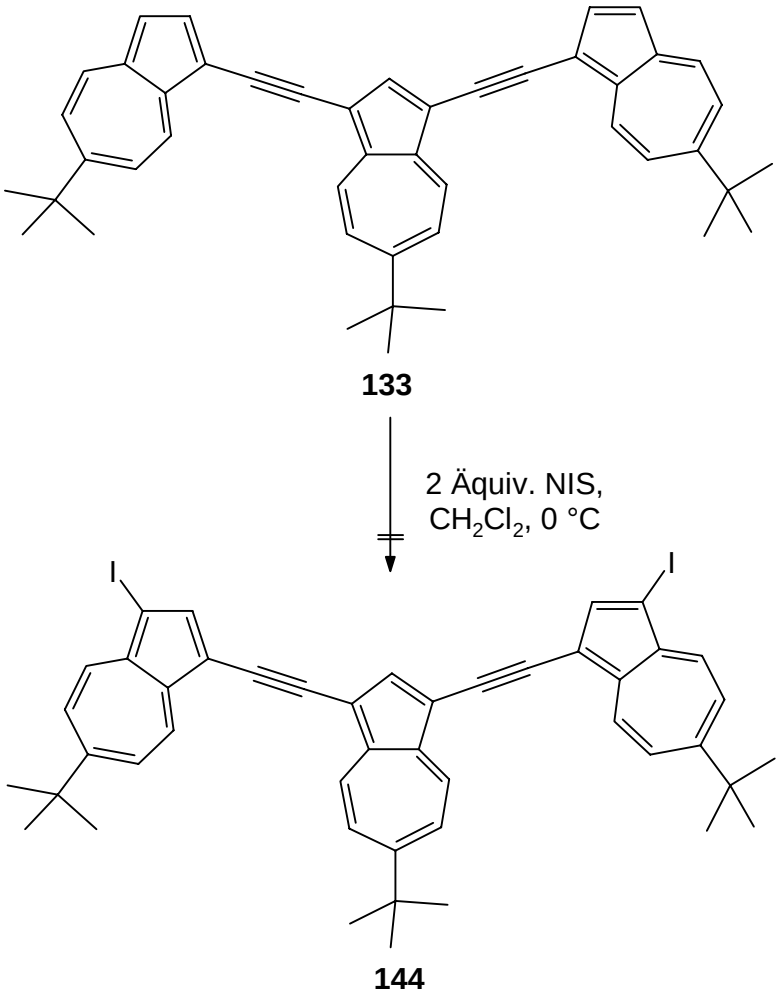
Tabelle 18: A- und B-Banden der Kohlenwasserstoffe **128**, **129**, **132** und **133** in Dichlormethan.

Wie aus der Auftragung der Endabsorptionswellenlänge λ_{max} der Oligomerenreihe **132 - 134** gegen die Anzahl der Monomereinheiten n in Abbildung 31 zu erkennen ist, nähert sich der λ_{max}-Wert der homologen Reihe **132 - 134** asymptotisch einem Grenzwert, der jedoch offensichtlich beim Pentameren **134** noch nicht erreicht ist. Diese Annahme ergibt sich aus der Beobachtung, daß im Falle einer Oligomerenverlängerung von n = 3 nach n = 5 sich der Wert für λ_{max} noch um $\Delta\lambda$ = 7 nm bathochrom verschiebt. Deshalb war es von Interesse, ethinylen-verbrückte Oligoazulene mit mehr als fünf Azuleneinheiten zu synthetisieren, um insbesondere deren UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften untersuchen und mit den bereits vorhanden Ergebnissen korrelieren zu können.

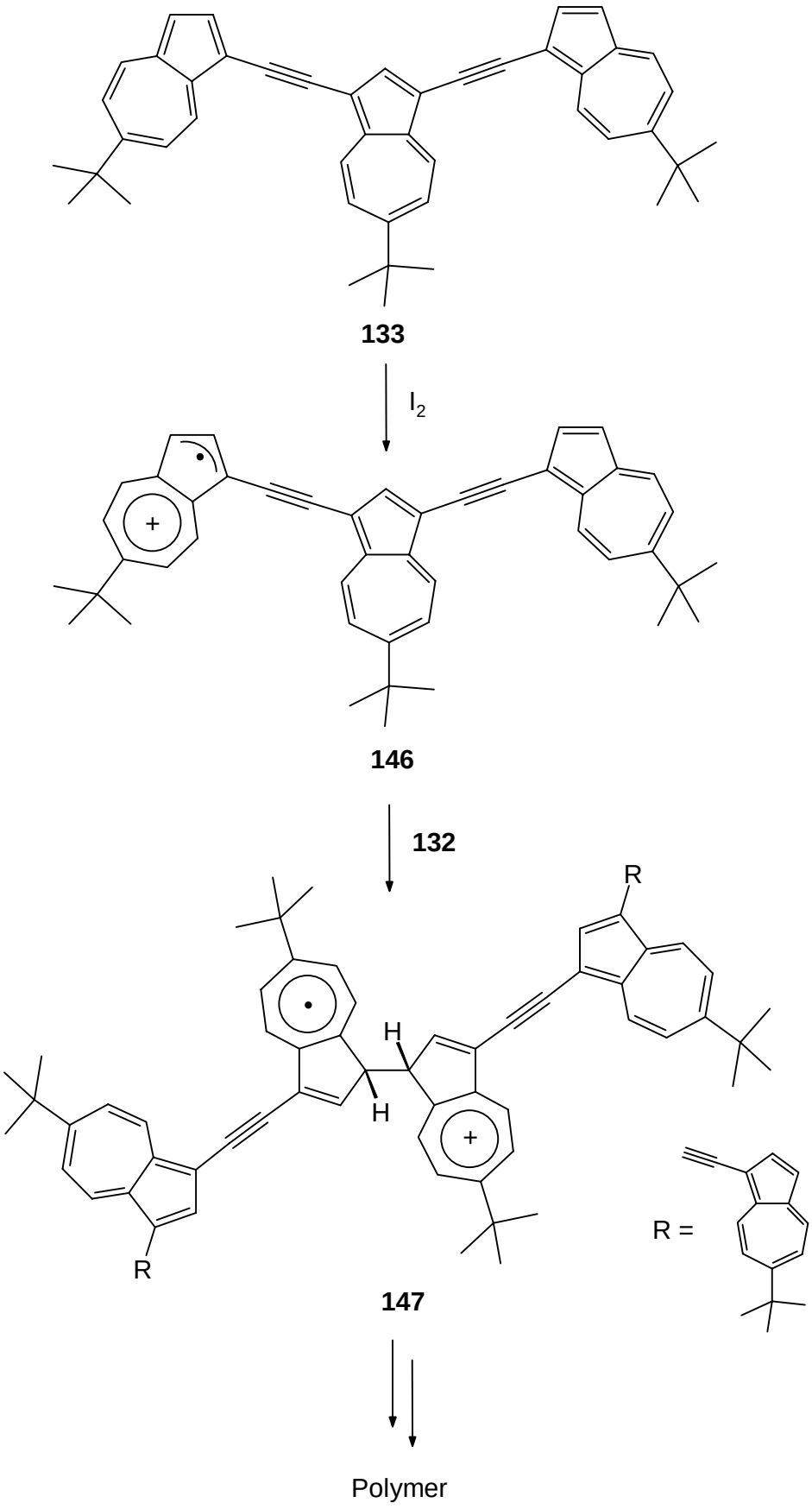
Eine Synthese des Heptameren **145** sollte nach dem für die Darstellung des Pentameren **134** verwendeten Prinzips durch Kreuzkupplung des 1,1‘-Diiodtrisazulens **144** mit dem Kohlenwasserstoff **135** gelingen.



Um zu dem für dieses Synthesekonzept benötigten Diiodtrisazulen **144** zu gelangen, wurde in Analogie zur Darstellung des 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulens (**119**) das Trisazulen **133** mit N-Iodsuccinimid umgesetzt.

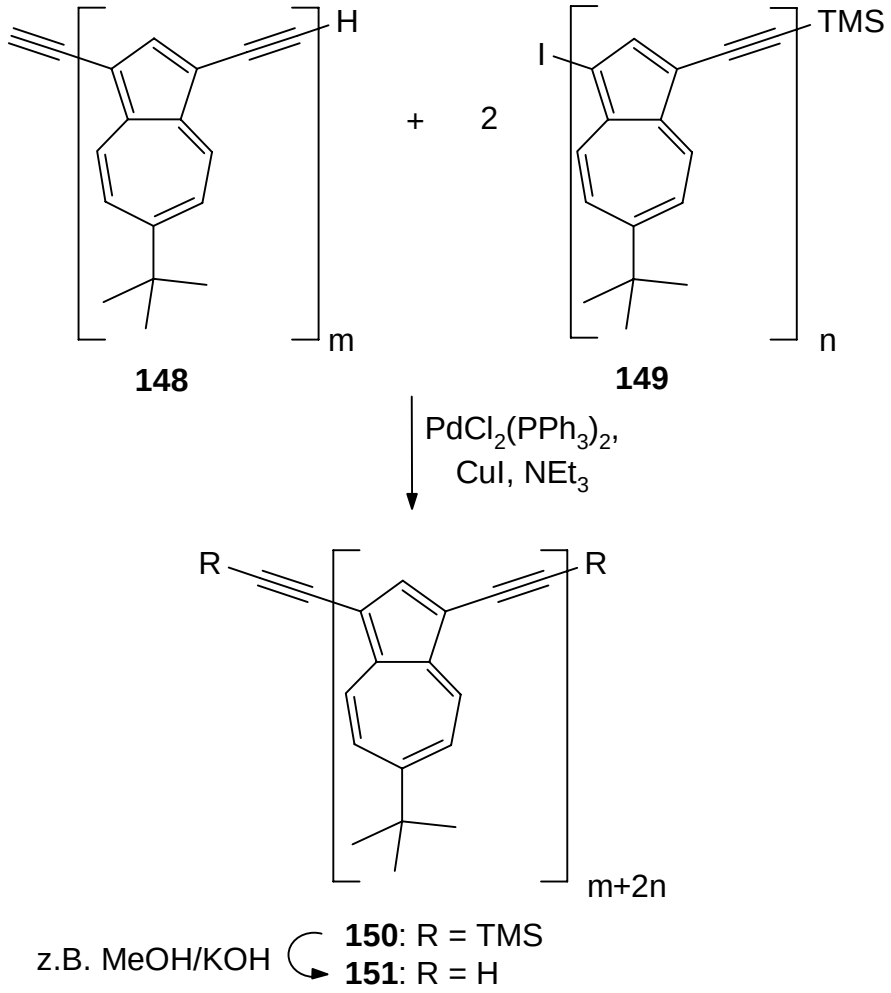


Überraschenderweise gelang es jedoch dabei nicht, das Diiodtrisazulen **144** zu isolieren. Vielmehr wurde nach Umsetzung einer Lösung des Trisazulens **133** in Dichlormethan mit N-Iodsuccinimid bei 0 °C bereits nach wenigen Minuten eine Zersetzung des Eduktes unter Bildung eines unlöslichen, nicht charakterisierbaren Feststoffs beobachtet. Möglicherweise sind für dieses Ergebnis geringe Mengen Iod verantwortlich, die bei elektrophilen Substitutionsreaktionen mit N-Iodsuccinimid vorhanden sind.[102] Durch die Anwesenheit von Iod könnte es zu einer Oxidation des Kohlenwasserstoffs **133** zum resonanzstabilisierten Radikalkation **146** kommen, welches als Initiator für eine sich anschließende radikalische Polymerisation unter Bildung unlöslicher Polymere führen kann.

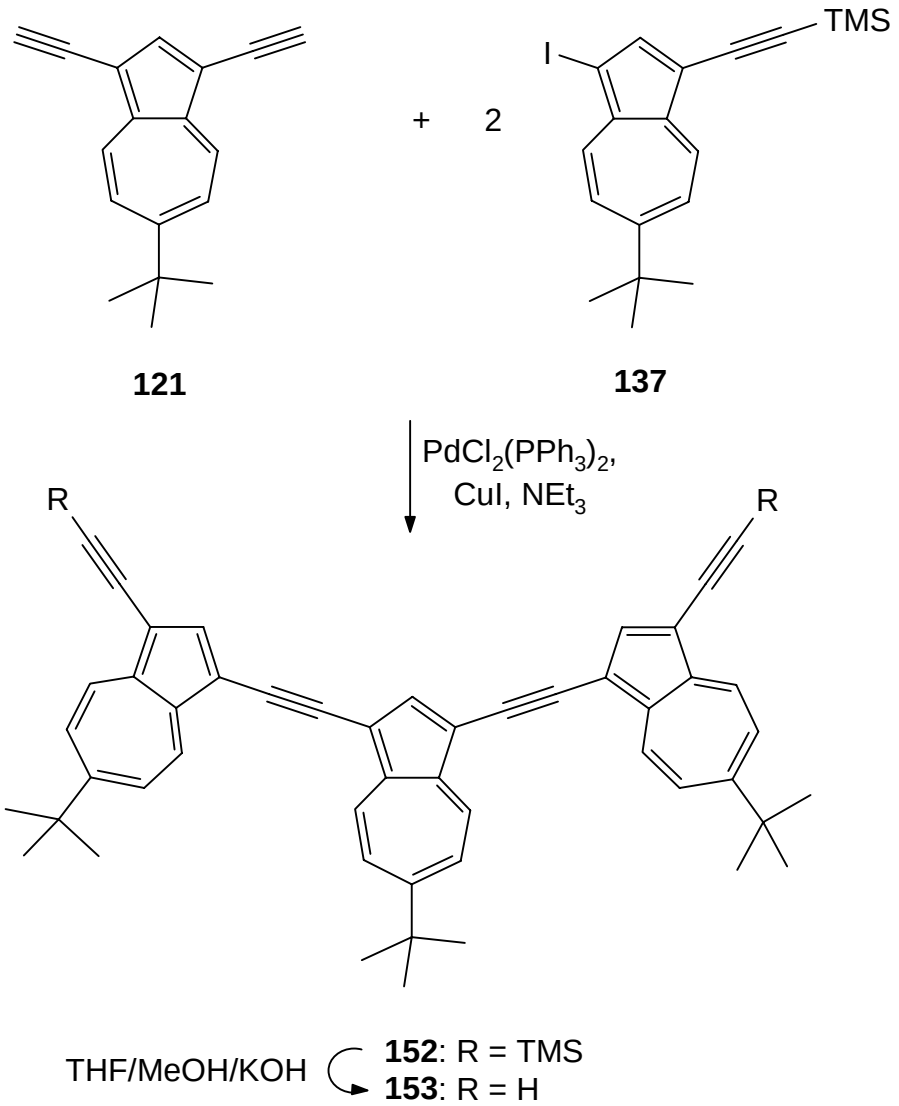

133
I2
146
132
R
H
H
R
147
R =
Polymer

Entsprechende Polymerisationen wurden bei Azulenen bereits beobachtet und werden u.a. gezielt zur Darstellung von Oligoazulenen genutzt.[103] Die im Vergleich zum Monomeren **118** stärkere Polymerisationstendenz des Trimeren **133** dürfte vor allem aus der im Vergleich zum Monomeren leichteren Oxidierbarkeit resultieren, die eine Folge des im Vergleich zu **118** energetisch höher liegenden HOMO's des Trimeren **133** ist.[104]

Nach diesen Befunden war es notwendig, für den kontrollierten Aufbau ethinylen-verbrückter Oligoazulene mit mehr als fünf Azuleneinheiten nach einem alternativen Syntheseweg zu suchen. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung ethinylen-verbrückter Oligoazulene sollte eine Kreuzkupplungsreaktion von Diethinyl-substituierten Oligo(azulenylethinylen)en des Typs **148** mit Iod-substituierten Oligoazulenen **149** bieten. Dadurch könnte es gelingen, Trimethylsilyl-geschützte Oligo(azulenylethinylen)e **150** zu synthetisieren, die durch nachfolgende Freisetzung der terminalen Bisacetylene **151** weitere Umsetzungen, wie beispielsweise erneute Kreuzkupplungsreaktionen oder oxidative Kupplungen, ermöglichen.



Um dieses Syntheseprinzip zu erproben, wurde in Zusammenarbeit mit *Elwahy*[93] unter den Bedingungen der *Hagihara-Sonogashira*-Kreuzkupplungsreaktion[50] 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) mit 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**) umgesetzt. **46**

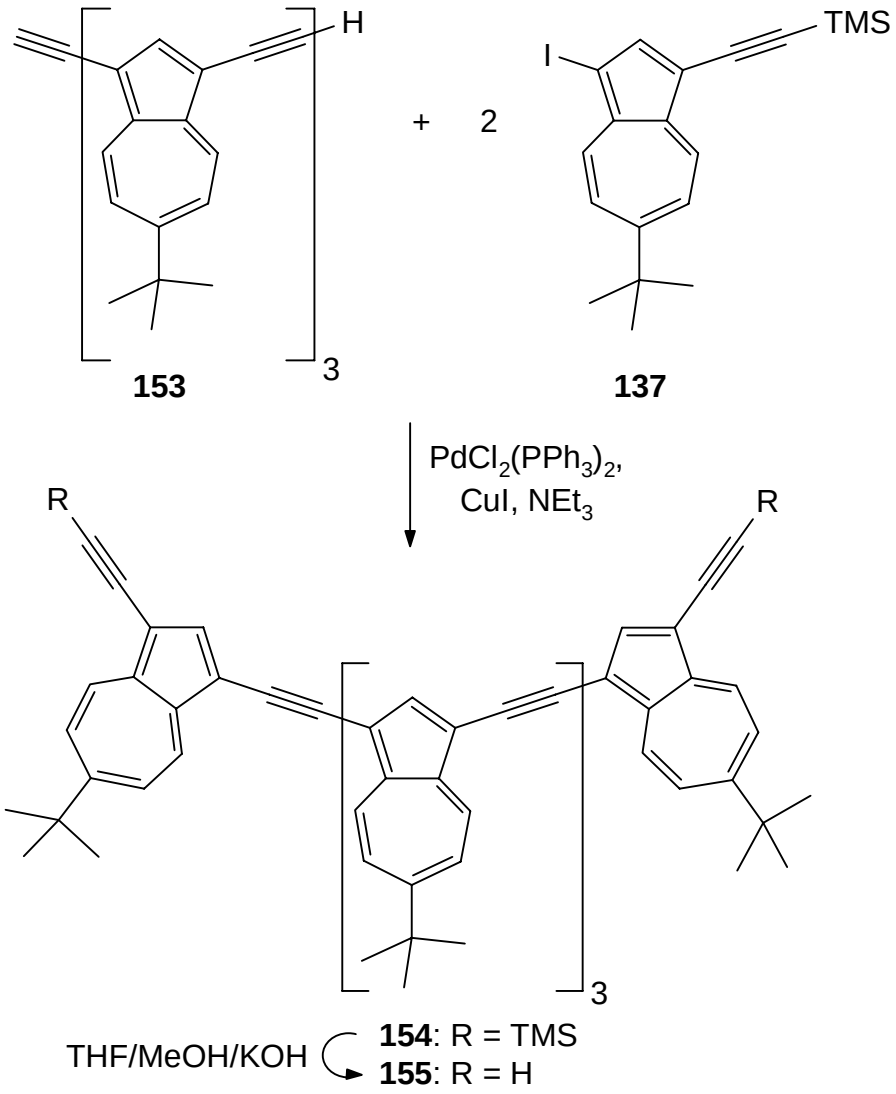


Wie erwartet erfolgte dabei die Bildung des Tetrains **152**, das als dunkelgrüne Kristalle, die bis 280 °C keinerlei Zersetzungstendenz aufweisen, in einer Ausbeute von 42% anfällt. Bestätigt wird die Struktur des Trisazulens **152** sowohl durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen und eine Elementaranalyse als auch durch den korrekten Molekülpeak im Massenspektrum bei m/z = 788 und eine intensive -C≡C-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu}$ = 2138 cm^{-1}.

Das geschützte Bisacetylen **152** ließ sich erwartungsgemäß mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung in einem Methanol/THF-Gemisch zum Bisacetylen **153** mit **47**

einer Ausbeute von 77% desilylieren. Der als schwarze, bis 270 °C nicht schmelzende Kristalle anfallende Kohlenwasserstoff **153** zeichnet sich gegenüber der nicht *tert*-butyl-substituierten Verbindung **93** durch eine größere Stabilität und Löslichkeit aus, was wie bereits zuvor beobachtet, auf den Einfluß der *tert*-Butylgruppen zurückgeführt werden kann. Die Charakterisierung des Polyins **153** erfolgte mit den üblichen spektroskopischen Methoden sowie anhand einer korrekten Elementaranalyse. Die terminalen Acetylenfunktionen weisen sich dabei im ^{1}H-NMR-Spektrum durch charakteristische Signale bei $\delta_H = 3.47$ sowie im IR-Spektrum durch ihre Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 3288$ und 2092 cm^{-1} aus.

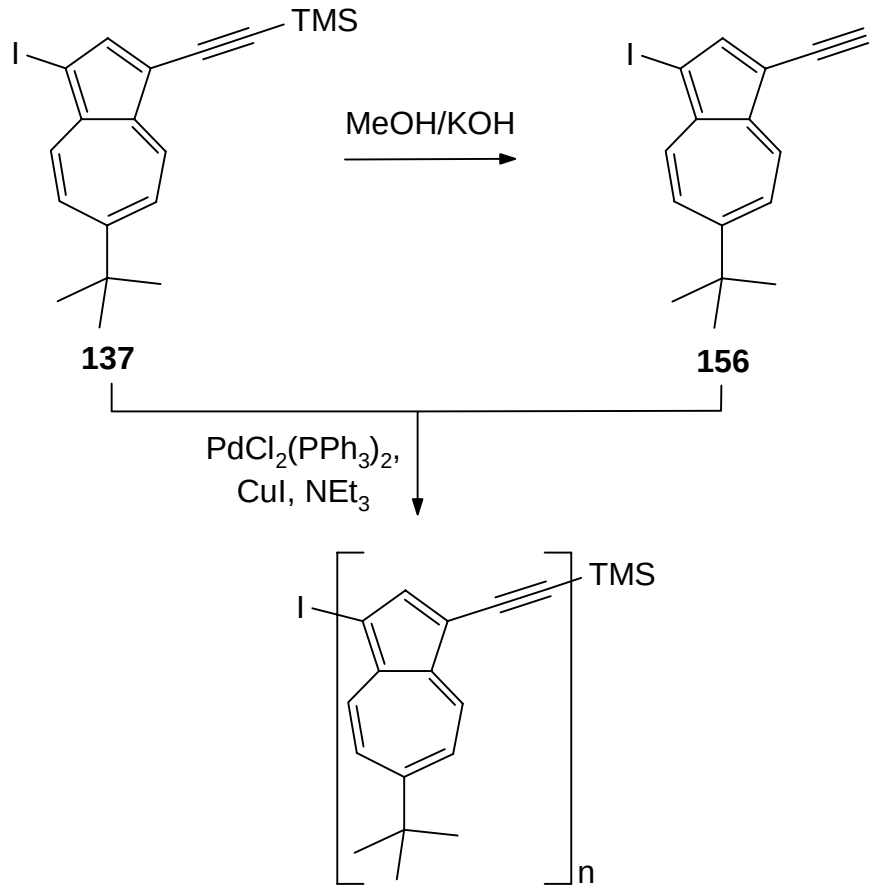
Die erneute Umsetzung des Kohlenwasserstoffs **153**, der ohne Schwierigkeiten in Mengen bis zu 0.5 g hergestellt werden kann, mit 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**) sollte unter den zuvor angewendeten Kreuzkupplungsbedingungen zum Pentaazulen **154** führen.



Tatsächlich gelang es auf diese Weise, das Hexain **154** in einer Ausbeute von 55% zu erhalten. Die Struktur der als braunes, amorphes Pulver anfallenden und bis 270 °C keine Tendenz zur Zersetzung aufweisenden Verbindung **154** konnte durch ^{1}H-/^{13}C-NMR-, IR- und UV/Vis-spektroskopischen Daten sowie durch das Massenspektrum, welches den korrekten Molekülpeak gemäß der Summenformel $C_{88}H_{88}Si_2$ bei m/z = 1200 zeigt, und eine Elementaranalyse gesichert werden. **48**

Die Entschützung des Hexains **154** mit wäßriger Kaliumhydroxidlösung in THF verlief wie im Falle des Tetrains **152** problemlos und lieferte in einer Ausbeute von 87% d. Th. den Kohlenwasserstoff **155** als schwarzbraune Kristalle, die bis 270 °C nicht schmelzen. Strukturbeweisend sind neben einer Elementaranalyse in erster Linie das Massenspektrum sowie die NMR-spektroskopische Daten, die u.a. für die terminalen Acetylenprotonen das im typischen Bereich liegende Resonanzsignal bei $\delta_H = 3.48$ zeigen und im ^{13}C-NMR-Spektrum die charakteristischen terminalen acetylenischen Kohlenstoffresonanzen bei $\delta_C = 79.7$ und 81.2. Im UV/Vis-Spektrum des Kohlenwasserstoffs **155** findet man die A-Bande gegenüber der entsprechenden Absorptionsbande der geschützten Vorstufe **154** nur geringfügig um $\Delta\lambda_{max} = 3$ nm hypsochrom verschoben. Die Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs **155** ist gegenüber der des trimethylsilylgeschützten Derivates **154** deutlich vermindert, so daß weitere Umsetzungen nicht durchgeführt werden konnten. **49**

Dennoch ließ es die noch ausreichend gute Löslichkeit des geschützten Pentameren **154** möglich erscheinen, ausgehend vom einfach zugänglichen Tetrain **153** und anschließende Kreuzkupplung mit zwei Molekülen des Bisazulens **157** auch das Heptamer **160** herstellen zu können. Um dies zu prüfen, war es zunächst notwendig, das hierfür benötigte Bisazulen **157** durch eine *Hagihara-Sonogashira*-Kupplung[50] von 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**) mit 6-*tert*-Butyl-3-ethinyl-1-iodazulen (**156**) darzustellen. Letzteres sollte sich aus **137** durch Desilylierung mit methanolischer Kaliumhydroxidlösung generieren lassen.



157: n = 2
158: n = 3
159: n = 4

Tatsächlich konnte bei der alkalischen Hydrolyse von **137** mit einer methanolischen Kaliumhydroxidlösung bereits nach wenigen Minuten dünnschichtchromatographisch die Bildung des Acetylens **156** nachgewiesen und dieses nach anschließender Aufarbeitung als dunkelblaue Kristalle vom Schmelzpunkt 55 - 57 °C (Zers.) analysenrein isoliert werden. **50**

Die darauf folgende Umsetzung des Alkins **156** mit 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**) lieferte erwartungsgemäß das Bisazulen **157** in einer Ausbeute von 45% als feine, braune Nadeln vom Schmelzpunkt 175 - 177 °C (Zers.). Wie im Falle der entsprechenden Umsetzung mit den unsubstituierten Azulen-Derivaten **88** und **90** wurde bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsansatzes auch das Trisazulen **158** in einer Ausbeute von 25% als schwarzbraune Kristalle, die bis 270 °C nicht schmelzen, erhalten. Darüber hinaus ließ sich, wenn auch nur in einer Ausbeute von 12%, das Tetramer **159** als schwarze Kristalle isolieren, die ebenfalls bis **51**

270 °C nicht schmelzen. Die Strukturen der Oligomeren **157 - 159** konnten anhand ihrer spektroskopischen und elementaranalytischen Daten gesichert werden. Die UV/Vis-Spektren der Oligomeren **157 - 159** sind in Abbildung 33 und Tabelle 19 wiedergegeben.

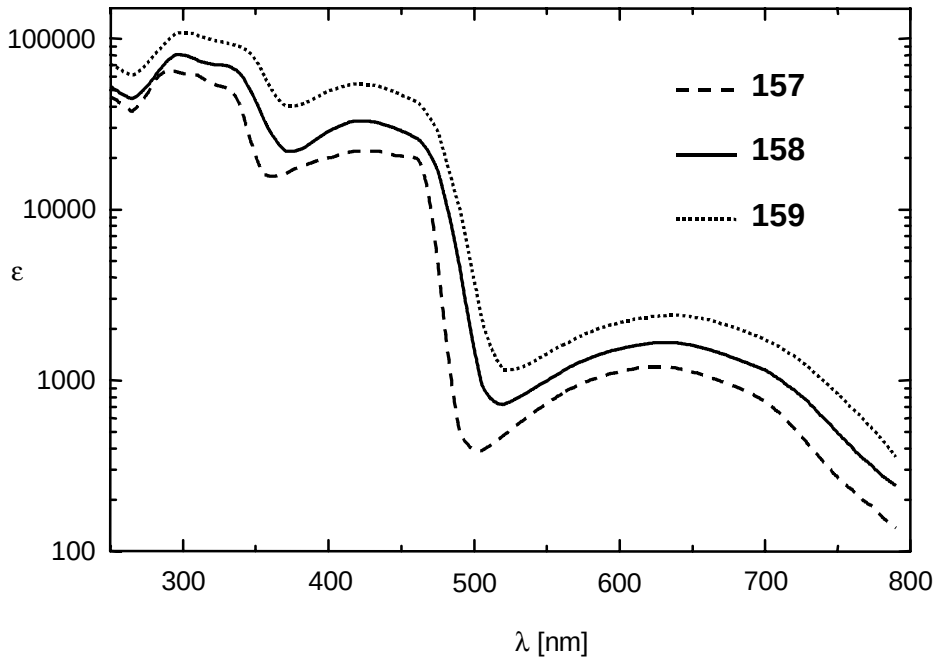


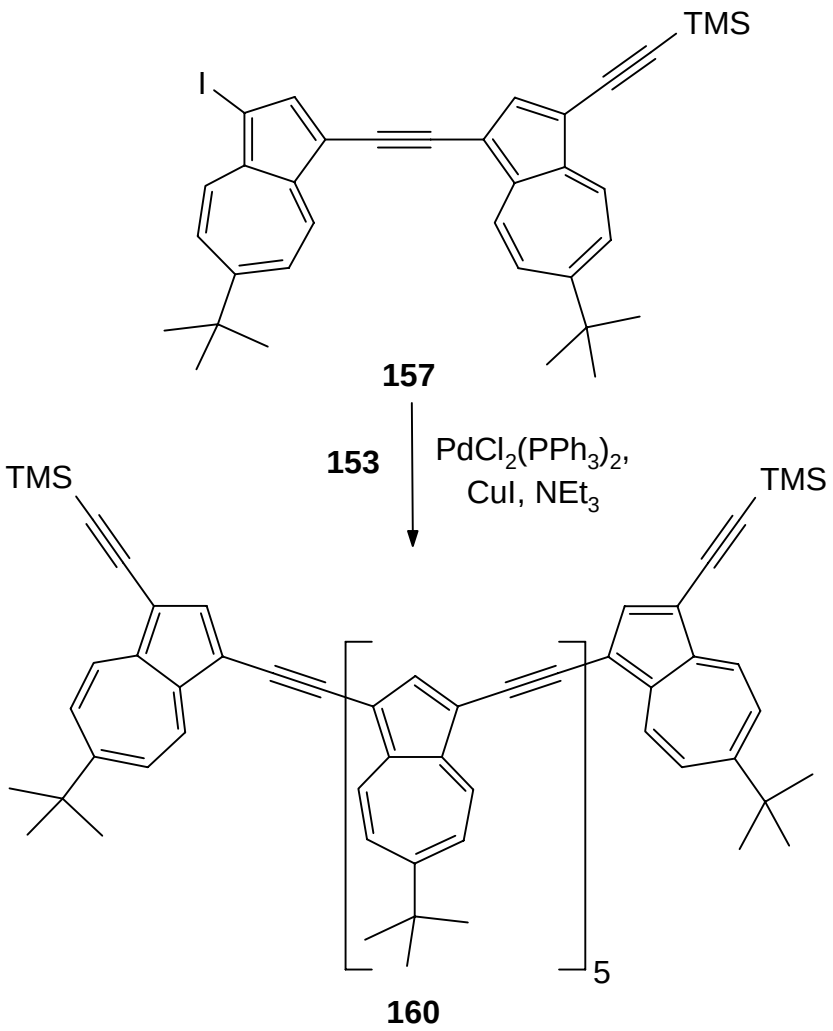
Abbildung 33: UV/Vis-Spektren des Bisazulens **157**, Trisazulens **158** und Tetraazulens **159** in Dichlormethan.

	137*	**157**	**158**	**159**
A-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	596*	626 (1210)	631 (1660)	633 (2440)
B-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	395*	422 (20300)	420 (31800)	422 (55100)

Tabelle 19: A- und B-Banden der Oligoazulene **137** und **157 - 159** in Dichlormethan (*qualitativ).

Wie bereits im Falle der analogen nicht *tert*-butylierten Derivate **90 - 92** und auch bei den Kohlenwasserstoffen **132 - 134** beobachtet, erfolgt mit zunehmender Kettenlänge eine bathochrome Verschiebung der A-Bande von λ_{max} = 596 nm beim Monomeren **137** nach λ_{max} = 633 nm beim Tetrameren **159**, wobei gleichzeitig die molaren Extinktionskoeffizienten auf ε = 2440 ansteigen. Die Lage der Absorptionen der B-Banden verändert sich wie bei den unsubstituierten Azulenen **90 - 92** kaum, doch ist ein gleichmäßiger Anstieg der Extinktionskoeffizienten bis auf ε = 55100 zu beobachten.

Nach der erfolgreichen Synthese des Bisazulens **157** schien es aussichtsreich, durch dessen Kreuzkupplung mit dem Trisacetylen **153** zum Heptaazulen **160** zu gelangen.



Tatsächlich lieferte die Umsetzung unter *Hagihara-Sonogashira*-Bedingungen[50] das Octain **160** in einer Ausbeute von 27% als schwarzes, amorphes Pulver. Bemerkenswerterweise läßt sich die Verbindung mit der Summenformel $C_{120}H_{116}Si_2$ und einem Molgewicht von M = 1612 noch durch Chromatographie mit einem *n*-Hexan/Dichlormethan Lösungsmittelgemisch reinigen. Beim Erwärmen zeigt das Octain **160** wie bereits das Pentaazulen **154** bis 270 °C keine Tendenz zum Schmelzen bzw. zur Zersetzung. Strukturbeweisend für **160** ist neben einer Elementaranalyse in erster Linie das Massenspektrum. Interessanterweise lieferte dabei das FD-Massenspektrum keinen korrekten Molekülpeak, sondern lediglich einen 100%-Fragmentierungspeak bei m/z = 806, welcher der Hälfte der berechneten Molekülmasse entspricht. Ein in Zusammenarbeit mit *Veith* aufgenommenes „Electro-Spray- **52**

Massenspektrum“ lieferte hingegen den erwarteten korrekten Molekülpeak bei m/z = 1612 (Abbildung 34).[56]

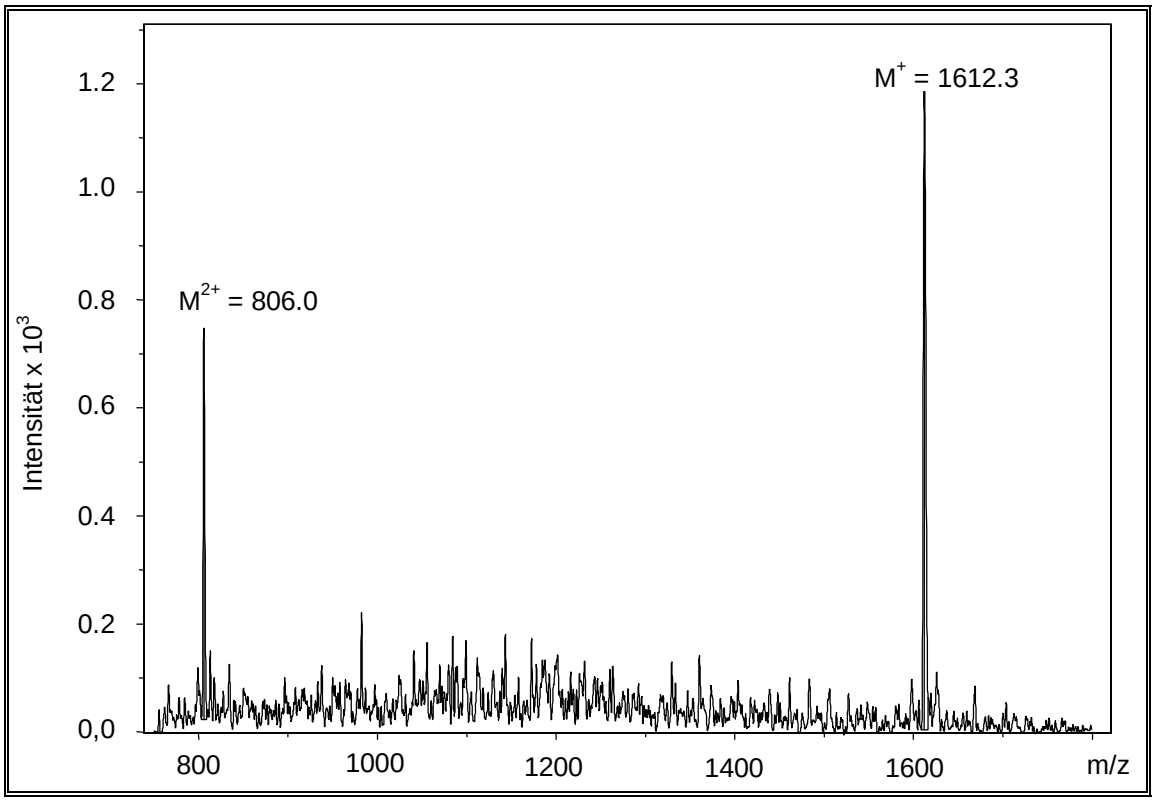


Abbildung 34: ESI-Massenspektrum des Heptaazulens **160**.

Ein Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der ethinylen-verbrückten Oligoazulene **120**, **152**, **154** und **160** gibt interessante Informationen über deren Bindungsverhältnisse.

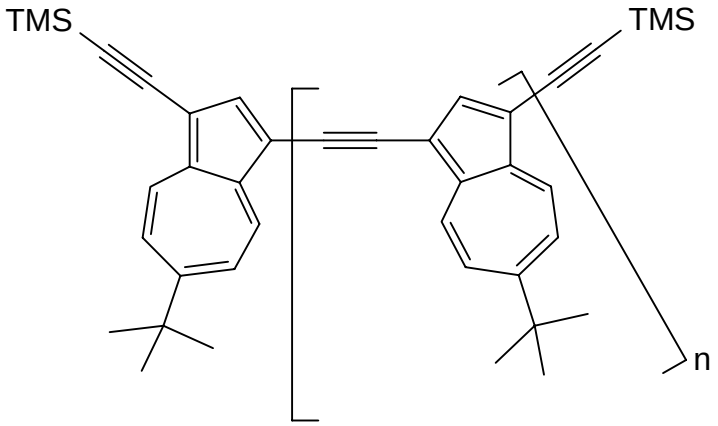
Den IR-Spektren der Verbindungen **120**, **152**, **154** und **160** ist eine intensive -C≡C-Streckschwingungsbande im Bereich von $\tilde{\nu}$ = 2132 - 2138 cm^{-1} gemeinsam. Ein charakteristischer Zusammenhang zwischen Lage bzw. Intensität dieser Bande mit der Länge der Oligomeren wurde nicht beobachtet. In allen Fällen lassen sich in den IR-Spektren auch die charakteristischen Schwingungsbanden für die *tert*-Butylgruppen im Bereich von $\tilde{\nu}$ = 1560-1580 cm^{-1} sowie für die Trimethylsilylgruppen bei $\tilde{\nu}$ = 836-845 cm^{-1} erkennen.

In den ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **120**, **152**, **154** und **160** erkennt man mit zunehmender Oligomerenlänge eine steigende Anzahl von *tert*-Butylgruppensignalen im Bereich von δ_H = 1.47 - 1.52. Während beim Heptamer **160** theoretisch vier solcher

Signale zu beobachten sein sollten, sind aufgrund der unzureichenden Auflösung bzw. zunehmenden Äquivalenz der *tert*-Butylgruppen nur drei Signale zu erkennen. Die Lage der Resonanzen der *tert*-Butylgruppen der inneren Azuleneinheiten, die durch das Integralverhältnis leicht identifiziert werden können, erscheinen auffallend stets bei tieferem Feld als die der äußeren Azulen-Teilstücke.

Abbildung 35 zeigt die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **120**, **152**, **154** und **160** im Bereich von δ_H = 7.0 - 9.0 in $CDCl_3$. Wie bereits im Falle der Kohlenwasserstoffe **128 - 130** sowie **132 - 134** lassen sich drei Signalgruppen erkennen. Bei höchstem Feld im Bereich von δ_H = 7.48 - 7.57 erscheinen die Resonanzen der Protonen der 5-/7-Positionen der Azulen-π-Perimeter, während bei tiefem Feld, im Bereich von δ_H = 8.45-8.68, die Signale der 4-/8-Protonen zu erkennen sind. Aufgrund des fehlenden anisotropen Entschirmungseffektes durch eine benachbarte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung ist das Signal der Protonen in 4-Position der äußeren, flankierenden Azuleneinheiten deutlich zu höherem Feld nach δ_H = 8.45 - 8.48 verschoben. Im Bereich von δ_H = 7.92 - 8.23 ist die dritte Signalgruppe zu beobachten, die den Protonen in 2-Position der Azulene zugeordnet werden kann. Wie im Falle der Oligomeren **128 - 130** bzw. **132 - 134** erlaubt diese Rückschlüsse auf die Anzahl der nicht äquivalenten Azuleneinheiten. Im Einklang damit weist das Heptamer **160** für die Protonen in 2-Stellung vier Signale auf (siehe Abbildung 36), während die Spektren des Pentamers **154** drei, das Trimers **152** zwei und des Monomers **120** nur ein 2-H-Resonanzsignal erkennen lassen. Bemerkenswerterweise befinden sich diese ebenso wie die der *tert*-Butylgruppen der „inneren“ Azulensysteme bei tieferem Feld als die entsprechenden Signale der terminalen Azuleneinheiten.

Die ^{13}C-NMR-Spektren der Verbindungen **120**, **152**, **154** und **160** sind in Abbildung 37 wiedergegeben. Entgegen einer erwarteten, mit der Molekülgröße zunehmenden Komplexität der ^{13}C-NMR-Spektren nimmt die Anzahl der Kohlenstoffsignale beim Trimer **152**, Pentamer **154** und Heptamer **160** im Vergleich zu der des Monomers **120** nicht wesentlich zu. So findet man für die sp-hybridisierten Kohlenstoffatome im Spektrum des Trimeren **152** nur drei und beim Pentameren **154** und Heptameren **160** jeweils nur vier Signale. Für die Resonanzsignale von C-6 der Azulenperimeter erkennt man in allen Fällen nur ein Signal annähernd konstant bei δ_C = 164.3, obwohl aufgrund der Strukturen des Pentameren **154** und Heptameren **160** drei bzw. fünf solcher Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum zu erwarten sind.



120: n = 0
152: n = 2
154: n = 4
160: n = 6

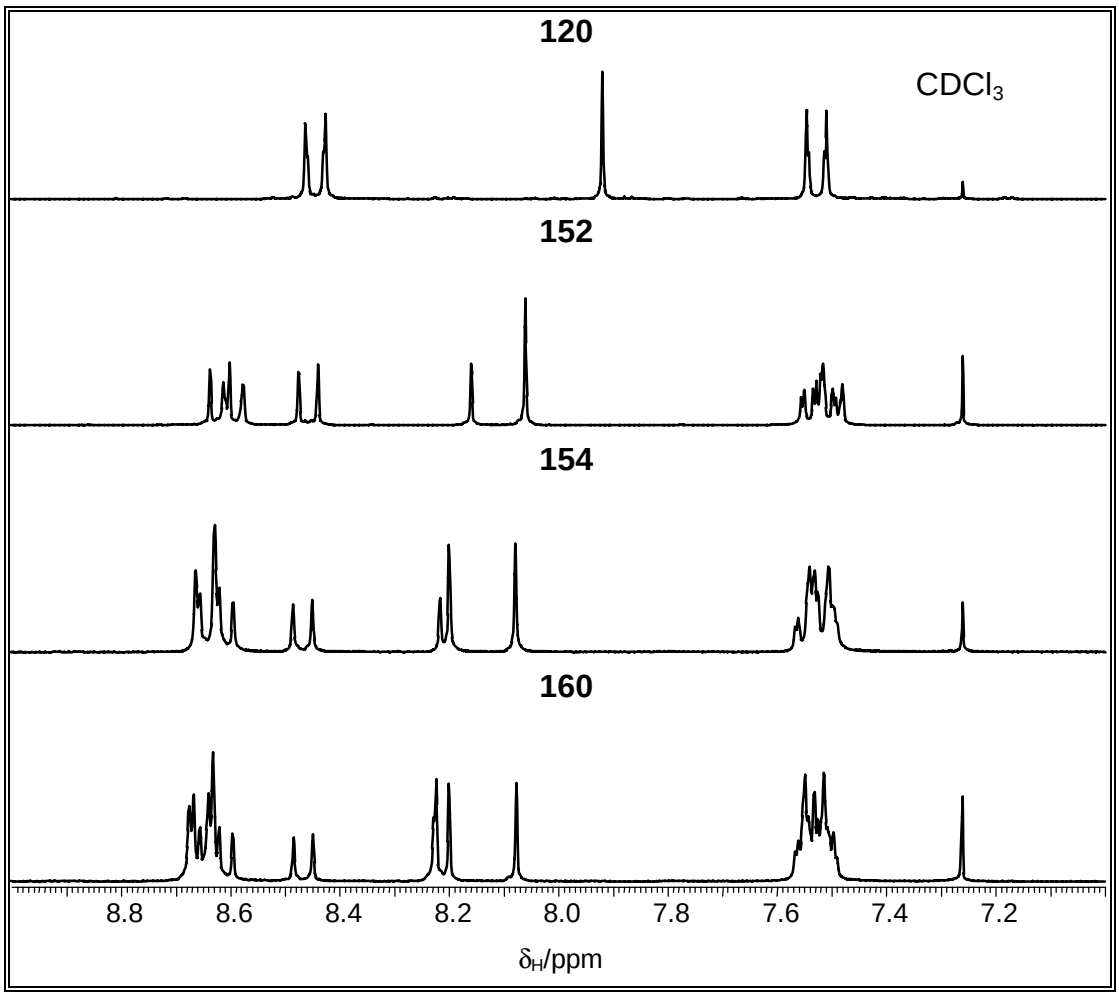


Abbildung 35: 300-MHz-^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **120**, **152**, **154** und **160** im Bereich von δ_H = 7.0 - 9.0 in $CDCl_3$.

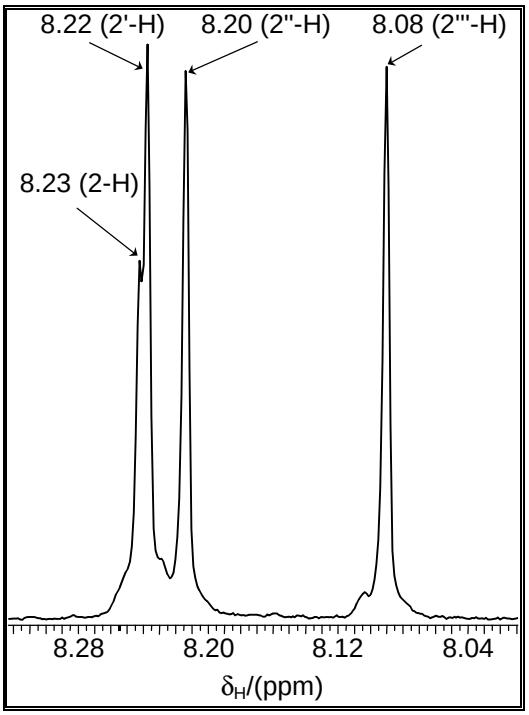


Abbildung 36: Ausschnitt aus dem 300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des Heptamers **160** (Signale der Protonen in 2-Position der Azulensysteme).

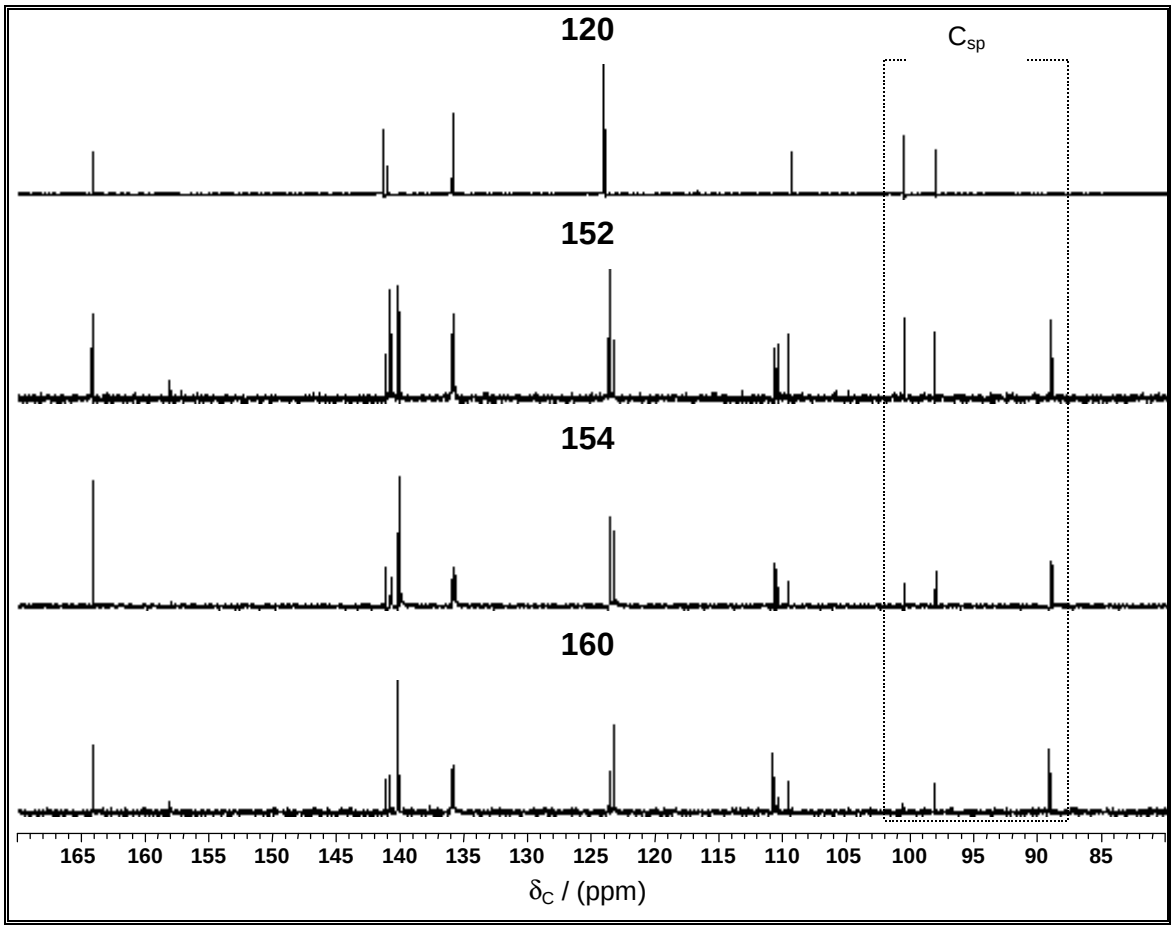


Abbildung 37: 75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektren der Verbindungen **120**, **152**, **154** und **160** im Bereich von δ_C = 80 - 170 in $CDCl_3$.

Die UV/Vis-Spektren der Oligoazulene **120**, **152**, **154** und **160** in Dichlormethan (Abbildung 38) weisen wie die Elektronenspektren der Kohlenwasserstoffe **132 - 134** drei breite Banden auf. Die Lage der A-Bande verschiebt sich dabei mit zunehmender Oligomerenlänge „n“ von λ_{max} = 600 nm beim Monomeren **120** nach λ_{max} = 640 nm beim Heptameren **160**, was auf eine zunehmende π-Elektronendelokalisierung zurückgeführt werden kann. Die B-Bande erfährt beim Übergang vom Monoazulen **120** zum Trisazulen **152** einen bathochromen Shift um $\Delta\lambda$ = 8 nm und bleibt bei weiterer Oligomerenverlängerung nahezu konstant (siehe Tabelle 20). Die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Banden steigen mit zunehmender Anzahl von Azuleneinheiten an, während die Bandenfeinstruktur, die beim Monomeren noch ausgeprägt ist, gleichzeitig abnimmt.

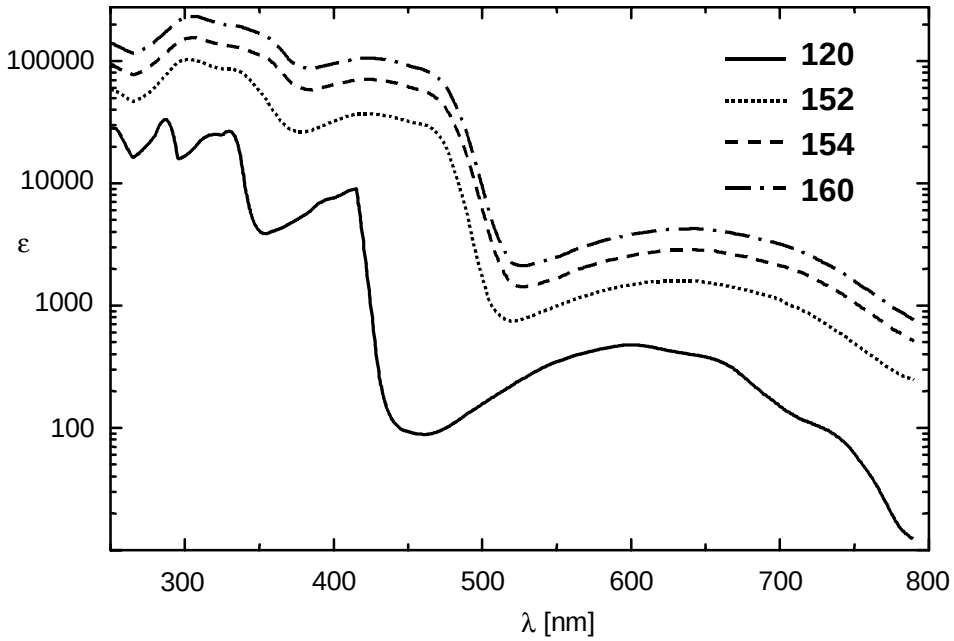


Abbildung 38: UV/Vis-Spektren der (Oligo)azulene **120**, **152**, **154** und **160** in Dichlormethan

	120	**152**	**154**	**160**
A-Bande $\lambda_{max}(\varepsilon)$ [nm]	600 (464)	631 (1830)	636 (3020)	640 (4300)
B-Bande $\lambda(\varepsilon_{max})$ [nm]	412 (11900)	420 (36700)	422 (68100)	417 (101000)

Tabelle 20: A- und B-Bande der (Oligo)azulene **120, 152, 154** und **160** in Dichlormethan.

Die Lage der längstwelligen Absorptionsbande λ_{max} tendiert wie im Falle der Oligoazulene **132 - 134** gegen einen Grenzwert, der wie bereits zuvor beschrieben, durch Extrapolation der Geraden, die aus der Auftragung der Endabsorption λ_{max} gegen die reziproke Oligomerenlänge 1/n (Korrelationsfaktor $r^2 = 0.979$) zu 646 nm (1.92 eV) bestimmt werden kann (siehe Abbildung 39). Dieser Wert entspricht der Endabsorption, und somit der Bandlücke E_g des hypothetischen, unendlich langen Polymers **161** in Lösung. Der gefundene Wert für das Polymer **161** weicht von dem für das Poly(6-*tert*-butyl-1,3-azulenylenethinylen) (**138**) ermittelten (λ_{max} = 634 nm; 1.95 eV) geringfügig ab, was auf einen elektronischen Einfluß der Trimethylsilylethinyl-Substituenten auf den Gesamt-π-Perimeter zurückzuführen sein dürfte.

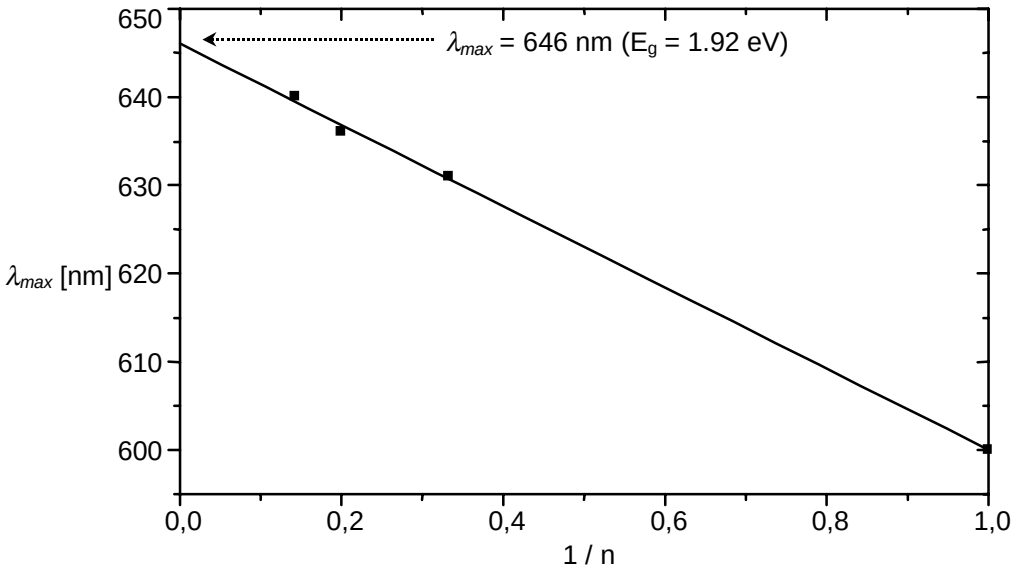
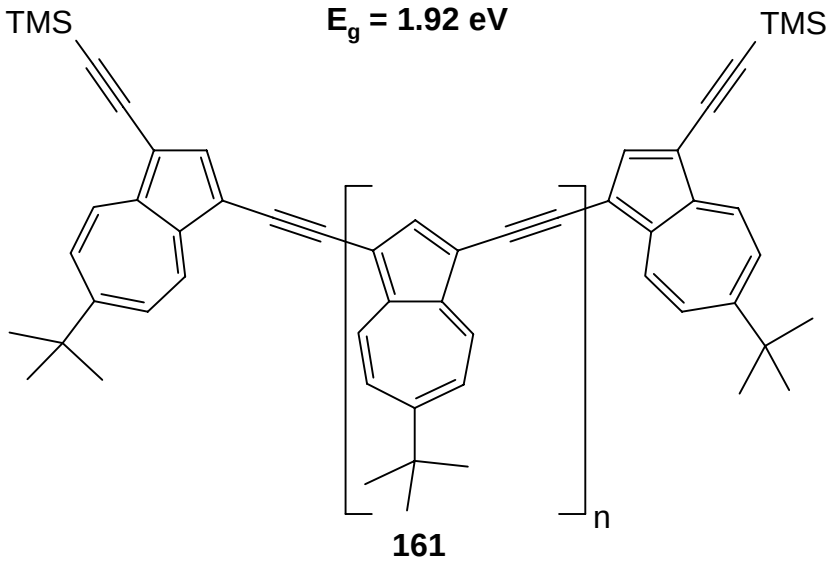


Abbildung 39: Ermittlung der Bandlücke E_g des 1,1'-Bis(trimethylsilylethinyl)poly-6-*tert*-butylazulens **161**

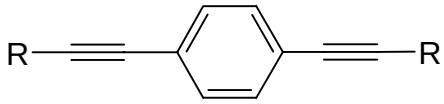


6 Synthese und Eigenschaften ethinylen-verbrückter Oligoferrocene

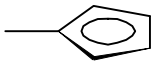
Neben organischen Polymeren[105] finden in neuerer Zeit zunehmend auch metallorganische Polymere[10,106] Aufmerksamkeit, da diese z.T. interessante elektronische, strukturelle, nichtlineare optische[107] und magnetische Eigenschaften[108], sowie auch inter- und intramolekulare Elektronenwechselwirkungen[109] aufweisen. Die physikalischen Eigenschaften der metallorganischen Polymeren hängen dabei in erster Linie vom Ausmaß der Elektronendelokalisation entlang der Polymerkette ab.[110] Dies regt dazu an, geeignete monomere Modellsubstanzen zu synthetisieren, um die Kommunikationsfähigkeit zwischen mehreren Metallzentren über eine organische konjugierte Brücke hinweg untersuchen zu können. Zugleich ist es von Interesse, Informationen über den Einfluß weiterer metallorganischer Teilstücke innerhalb der π-Konjugationsbrücken zu erhalten.

Zahlreiche Arbeitsgruppen synthetisierten in jüngster Zeit entsprechende Modellsysteme, wobei als metallorganisches Teilstück bevorzugt das Ferrocen (**22**) verwendet wird, da Ferrocenylverbindungen leicht oxidierbar, thermisch und photochemisch beständig sowie stabil gegenüber Luftsauerstoff sind.

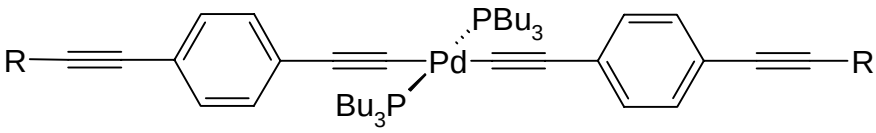
So berichteten während der Anfertigung dieser Arbeit u.a. *Dixneuf et al.*[29] über die Darstellung homobimetallischer Komplexe des Typs **162** sowie trimetallischer Verbindungen der Struktur **163**. Dabei konnte anhand cyclovoltammetrischer Untersuchungen festgestellt werden, daß zwischen den Metallzentren entlang der π-Konjugationsbrücken eine elektronische Wechselwirkung besteht.



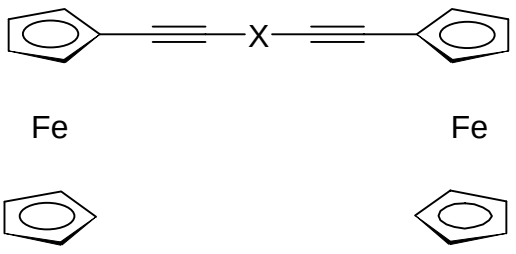
162



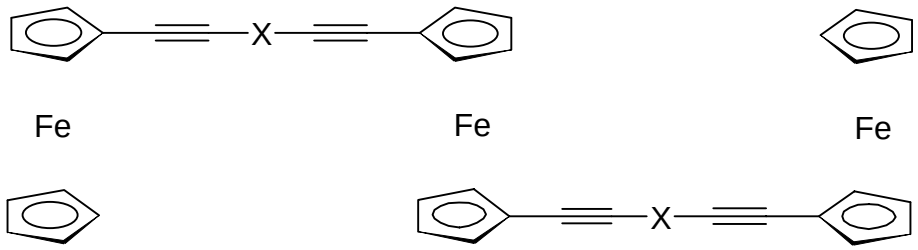
R = Fe



163



164

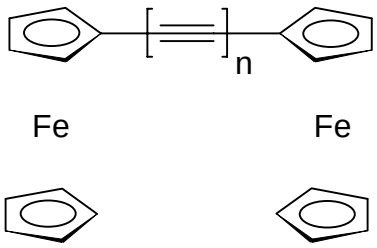


165

X = aromatisches π-System

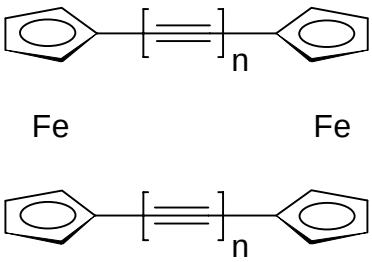
Systematische Untersuchungen an ethinylarylen-verbrückten Oligoferrocenen des Typs **164** bzw. **165** wurden bislang jedoch nicht durchgeführt. Dies ist insofern überraschend, da Bisferrocenylethinylene wie beispielsweise **167**[111] und **168**[112] schon seit den 60-iger Jahren bekannt sind und von *Cowan et al.*[113] intensiv untersucht wurden. Seitdem haben sich Bisferrocene des Typs **164** als ausgezeichnete Modellverbindungen für Elektronentransfer-Prozesse etabliert, die detaillierte mechanistische Einblicke in den Ladungstransport in elektrisch leitfähigen organischen und metallorganischen Verbindungen gewähren. Unter anderem konnten dabei interessante Abhängigkeiten der Wechselwirkungen zwischen den beiden Eisenzentren von deren Abständen beobachtet werden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten, daß der Ladungsaustausch zwischen zwei Ferroceneinheiten mit zunehmenden Abstand verringert wird, sich jedoch beim Übergang von den „offenen“ Komplexen **166** und **167** zu den „geschlossenen“ Ferrocenophanen **169** und **170** annähernd verdoppelt.[113a] Bezüglich des Mechanismus’ des Ladungsaustauschs werden hierbei sowohl der Transport der Elektronen über das konjugierte System (Abbildung 40, Fall A) als auch mögliche Metall-Metall-Wechselwirkungen durch den Raum („through space“-Wechselwirkungen; Abbildung 40, Fall B) diskutiert.[113a]

"offenes" Bisferrocen

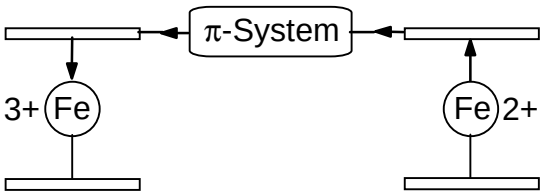


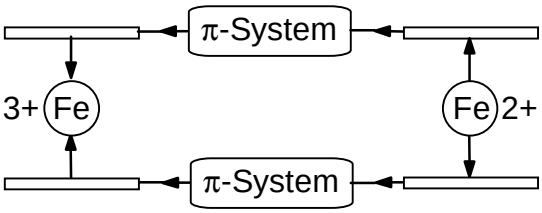
166: n = 0
167: n = 1
168: n = 2

"geschlossenes" Ferrocenophan

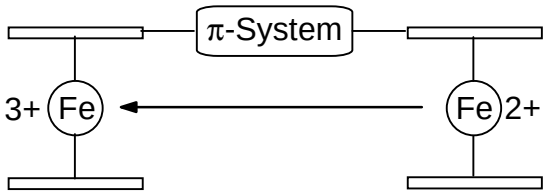


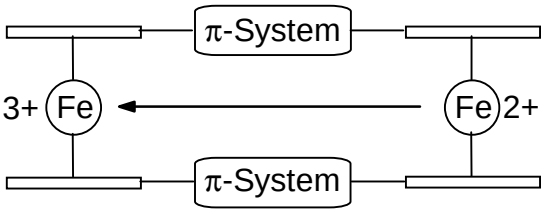
169: n = 0
170. n = 1
171: n = 2





Fall A: Wechselwirkung über konjugiertes π-System



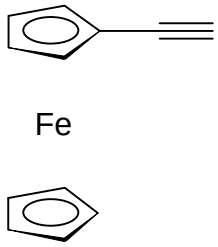


Fall B: Wechselwirkung durch den Raum ("through space")

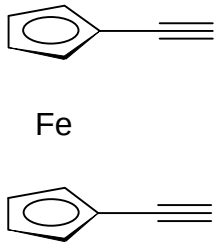
Abbildung 40: Möglichkeiten der elektronischen Wechselwirkungen zwischen zwei Eisenzentren bei konjugiert verbrückten Bisferrocenen und Ferrocenophanen.

Weitere Informationen über diese Wechselwirkungsphänomene waren von einer Untersuchung des Ferrocenophans **171** zu erwarten, jedoch gelang die Synthese dieser interessanten Verbindung bislang nicht. Auch Strukturvariationen der verbrückenden Einheit zwischen zwei Ferrocenteilstücken könnten ein genaueres Verständnis des Ladungstransportes in mehrkernigen metallorganischen Komplexen ermöglichen. Daher sollten geeignete neue konjugiert verbrückte Bisferrocenyl- und Polyferrocenyl-komplexe, insbesondere das [4.4]-Ferrocenophan **171** synthetisiert und deren Eigenschaften untersucht werden. Darüber hinaus schienen Untersuchungen von Ethinylferrocenen auch im Hinblick auf neue NLO-Verbindungen von Interesse.[114]

Als geeignete Bausteine für die Synthese von Systemen des Typs **164** und **165** sowie des Ferrocenophans **171** bieten sich Ethinylferrocen (**172**) sowie 1,1‘-Diethinylferrocen (**173**) an.

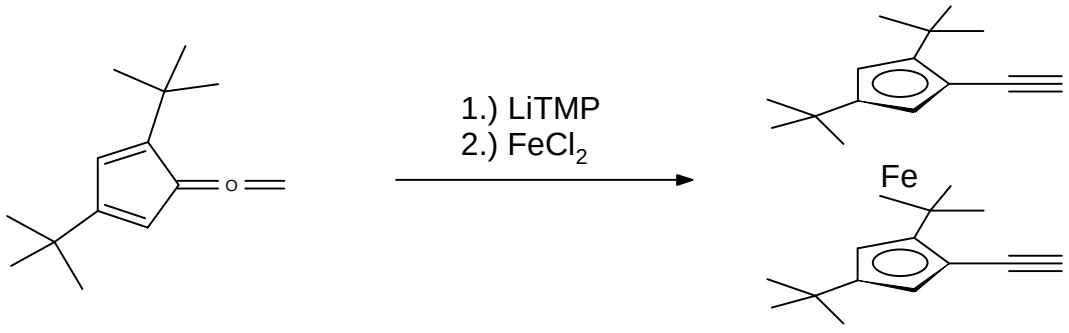


172



173

Während sich Ethinylferrocen (**172**) nach verschiedenen literaturbekannten Methoden[115] im 10 Gramm-Maßstab darstellen läßt, scheiterten bislang alle Versuche, das 1,1‘-Diethinylferrocen (**173**) aufgrund dessen leicht erfolgenden Polymerisation in Substanz zu isolieren.[116,117] Dieser Nachteil konnte durch die Einführung sterisch anspruchsvoller *tert*-Butylgruppen zur kinetischen Stabilisierung des hochempfindlichen 1,1‘-Diethinylferrocens (**173**) überwunden werden.[92] So gelang es *Nimmerfroh*[118], durch Deprotonierung des pentafulvenoiden Allens **174**[119] mit LiTMP und anschließender Umsetzung mit Eisen(II)-chlorid das Tetra-*tert*-butyl-1,1‘-diethinylferrocen **175** als rote, stabile Kristalle zu erhalten.



174 **175**

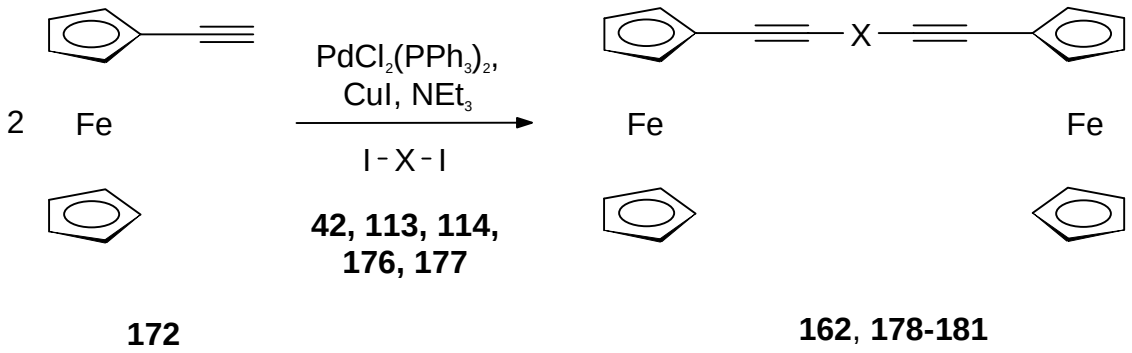
Versuche zur Synthese neuer Oligoferrocene mit Hilfe dieses Monomerbausteins wurden bislang noch nicht durchgeführt.

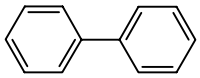
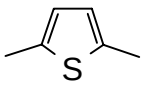
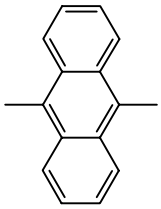
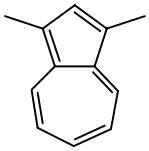
Durch Palladium(0)-katalysierte Kreuzkupplungen[25,59b,120] bzw. durch oxidative Kupplungen[121] sollten sich sowohl das Ethinylferrocen (**172**) als auch das Diethinylferrocen **175** in interessante Modellverbindungen überführen lassen, von denen weitere Erkenntnisse über Redoxeigenschaften, Elektronenwechselwirkungen und strukturelle Eigenschaften derartiger Verbindungen zu erwarten waren.

6.1 Darstellung der Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]aryle 162 und 178 - 181

Nach den Synthesen der Bisferrocene **166** - **168** und des von *Dixneuf et al.*[29] beschriebenen Bisferrocens **162** war es von Interesse, auch den Einfluß einer Verlängerung und/oder Modifizierung verbrückender π-Konjugationssysteme auf die elektronische Kommunikation zwischen den Eisenzentren derartiger zweikerniger Komplexe zu untersuchen. Eine Möglichkeit zur Variation des verbrückenden π-Perimeters besteht, wie in Kapitel 4.5 (Seite 71ff.) bereits erläutert, in der Einführung aromatischer „Spacer“-Einheiten zwischen den beiden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen des Bisferrocenylbutadiins **167**. Neben der *p*-Phenylengruppe und dem Anthracensystem boten sich dafür u.a. die zuvor beschriebenen 1,3-diethinyl-substituierten Azulene an.

Ebenso wie bei der Synthese ethinyl-substituierter Azulene und ethinylen-verbrückter Oligoazulene sollte auch in diesem Falle die *Hagihara-Sonogashira*-Kreuzkupplungsreaktion[50] zur Darstellung der Bisferrocene des Typs **164**, ausgehend von Ethinylferrocen[115] (**172**) geeignet sein. Um dies zu überprüfen, wurde eine Lösung von Ethinylferrocen (**172**) in Triethylamin jeweils mit einer Suspension von 1,4-Diiodbenzol (**113**), 4,4‘-Diiodbiphenyl (**176**), 2,5-Diiodthiophen (**177**), 9,10-Diiodanthracen[122] (**114**) sowie 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) in Anwesenheit von $PdCl_2(PPh_3)_2$ und CuI in Triethylamin umgesetzt. **53** **54** **55** **56**



113/162	176/178	177/179	114/180	42/181
X =  ,	 ,	 ,	 ,	

Dabei konnte in allen Fällen bereits nach wenigen Minuten die Bildung gelber bis brauner, voluminöser Niederschläge beobachtet werden, die nach Isolierung und Umkristallisieren erwartungsgemäß die Bisferrocene **162** und **178 - 181** in Ausbeuten von 40 - 72% als gelbbraune bis rote kristalline Substanzen lieferten.

6.2 Spektroskopische Eigenschaften der Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]aryle 162 und 178 - 181

Nachdem auf diese Weise die Bisferrocene **162** und **178** – **181** dargestellt werden konnten, war es von Interesse, den Einfluß der unterschiedlichen „Spacer"-Einheiten auf die Ferrocenteilstücke zu untersuchen. Wertvolle Informationen waren dabei von den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren, den IR-Spektren sowie den UV/Vis-Spektren zu erwarten. Dazu sind in Tabelle 21 ausgewählte spektroskopische Daten der Bisferrocene **162** und **178** - **181** den literaturbekannten Werten des Ethinylferrocens (**172**) [116b] und Bisferrocenylbutadiins **168**[112b] gegenübergestellt.

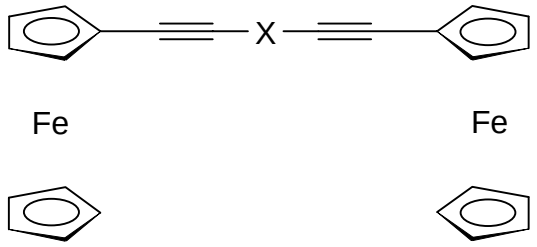
- **^{1}H-NMR-spektroskopische Eigenschaften der Bisferrocene 162 und 178 - 181**

Die ^{1}H-NMR-Resonanzsignale der Ferroceneinheiten der Komplexe **162** und **178** - **181** befinden sich im Bereich von δ_H = 4.19 - 4.67, wobei sich die Signale der Protonen in 2-/5-Position durch ihren Tieffeldshift leicht von den Protonensignalen in 3-/4-Position der substituierten Cyclopentadienid-Einheiten unterscheiden lassen. Der Tieffeldshift kann auf den negativen induktiven und den Anisotropieeffekt der benachbarten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung sowie auf einen anisotropen Entschirmungseffekt der aromatischen Spacereinheiten zurückgeführt werden. Wie auch bereits beim 9,10-Bis[(azulen-1-yl)ethinyl]anthracen (**116**) beobachtet werden konnte, ist letzterer Effekt erwartungsgemäß beim Anthracen-Derivat **180** anhand der stark tieffeldverschobenen Resonanzsignale der 2-/5-Protonen der Ferroceneinheiten (δ_H = 4.67) am deutlichsten zu erkennen. Die ^{1}H-NMR-Resonanzen der Fünfringprotonen der unsubstituierten Cyclopentadienylringe erscheinen annähernd einheitlich bei δ_H = 4.25 - 4.28. Die Protonenresonanzen der Ferroceneinheiten der Komplexe **162** und **178** - **181** sind somit gegenüber denen der Ferrocene **168** und **172** zu tieferem Feld verschoben.

- **^{13}C-NMR-spektroskopische Eigenschaften der Bisferrocene 162 und 178 - 181**

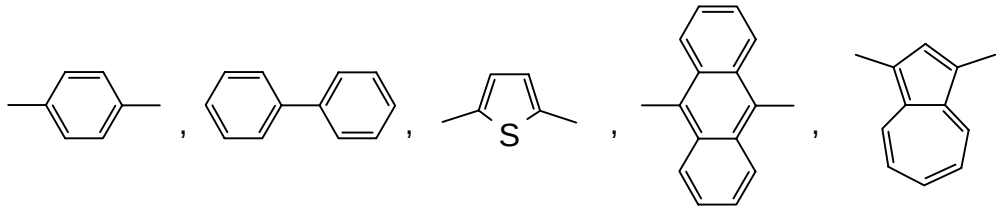
Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Signale der ^{13}C-NMR-Resonanzen der Cyclopentadienid-Teilstücke der Bisferrocene **162** und **178** - **181** bei δ_C = 68.3 - 71.9 nicht signifikant von denen der Ethinylferrocene **168** und **172**. Die ^{13}C-NMR Signale der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome findet man im charakteristischen Bereich von

δ_C = 78.6-93.2, wobei aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Anthracen-Derivates **180** nicht alle Kohlenstoffatom-Signale beobachtet werden können.



162, **178**-**181**

162	**178**	**179**	**180**	**181**

X = 

	162[b]	**178**[c]	**179**[b]	**180**[c]	**181**[b]	**168**[b]	**172**[b]
^{1}H-NMR[a]							
η-C_5H_5	4.25	4.26	4.25	4.26	4.28	4.25	4.22
η-C_5H_4							
3/4-H	4.28	4.28	4.26	4.32	4.27	4.23	4.18
2/5-H	4.51	4.53	4.51	4.67	4.57	4.45	4.44
^{13}C-NMR[a]							
η-C_5H_5	70.10	69.24	70.06	69.41	70.15	70.1	70.0
η-C_5H_4							
3/4-C	69.05	68.27	69.13	68.72	68.90	69.2	68.7
2/5-C	71.54	70.67	71.45	70.95	71.50	72.1	71.7
-C≡C-	-[d]	84.56	78.60	-[d]	81.02	71.0	73.5
		88.66	93.22		92.68	79.1	82.6
IR (KBr)							
$\tilde{\nu}$(C≡C)/cm^{-1}	2202	2207	2208	2210	2198[e]	-[f]	2120

Tabelle 21: Ausgewählte spektroskopische Daten der Bisferrocene **162**[29] und **178** - **181** und der Ferrocene **168** und **172** ([a] δ in ppm;[b] $CDCl_3$;[c] CD_2Cl_2;[d] nicht beobachtbar;[e] schwach;[f] IR-inaktiv).

- **IR-spektroskopische Eigenschaften der Bisferrocene 162 und 178 - 181**

In den IR-Spektren der Metallkomplexe **162** und **178 - 181** erkennt man die charakteristische Streckschwingungsbande der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung im Bereich zwischen $\tilde{\nu}$ = 2198 - 2210 cm^{-1}. Interessanterweise ist die Intensität dieser Bande im Falle des Azulenkomplexes **181** nur sehr schwach ausgeprägt. Beim Bisferrocenylbutadiin **168** ist die symmetrische Streckschwingung aufgrund der Symmetrie des Moleküls IR-inaktiv.

- **UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften der Bisferrocene 162 und 178 - 181**

In den UV/Vis-Spektren der Bisferrocene **162** und **178 - 181** beobachtet man die charakteristischen Ferrocenbanden im Bereich von λ_{max} = 440 – 450 nm. Ihre Lage ist annähernd identisch mit den Ferrocenbanden des Bisferrocenylbutadiins **168** (λ_{max} = 450 nm) und des Ethinylferrocens (**172**) (λ_{max} = 443 nm), was darauf hinweist, daß nur eine schwache π-Elektronendelokalisation entlang der Ethinylarylbrücken vorhanden ist. Beim Anthracen- und Azulenderivat **180** bzw. **181** sind diese Banden verdeckt (Abbildung 41). Die A-Bande des Azulens ist im Bisferrocen **181** um $\Delta\lambda$ = 72 nm gegenüber der des unsubstituierten Azulens bathochrom verschoben. Dieser Verschiebungsbetrag entspricht ungefähr dem, der bei den in Kapitel 2.3 untersuchten 1,3-diethinylierten Azulenen **51 - 53** gefunden wurde.

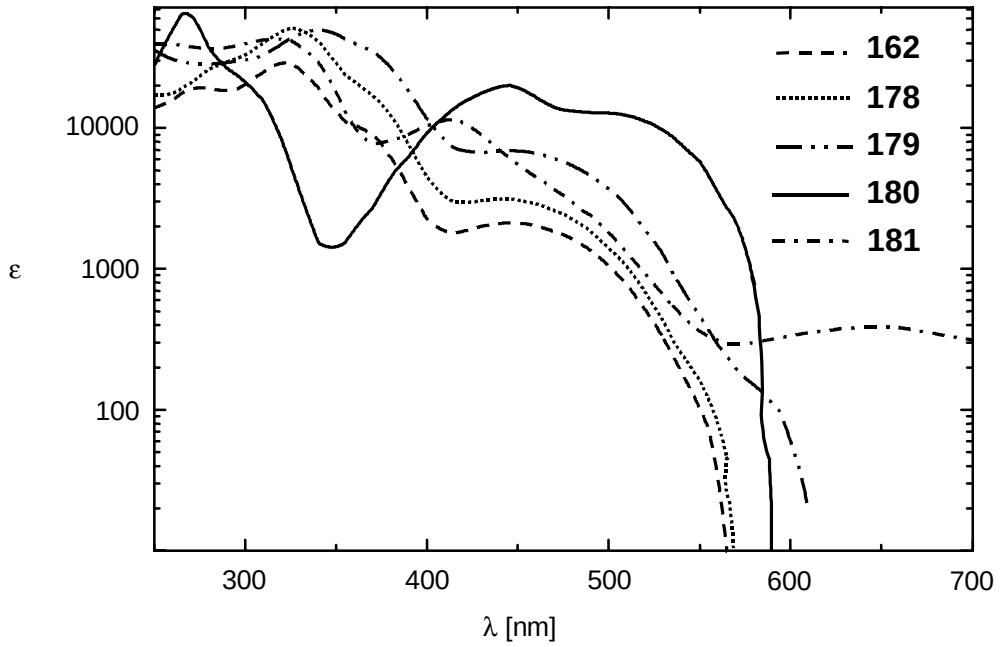


Abbildung 41: UV/Vis-Spektren der Bisferrocene **162** und **178 - 181** in Dichlormethan

6.3 Röntgenstrukturanalyse des 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)-ethinyl]anthracens (180)

Um Informationen über die Struktur der Bis(ethinylferrocenyl)aryle **162** und **178** - **181** zu erhalten und diese mit denen des bereits bekannten Bisferrocenylbutadiins **168**[112b] sowie 1,8-Bisferrocenyloctatetrains **182**[121a] vergleichen zu können, wurden vom 9,10-Bis(ethinylferrocenyl)anthracen **180** durch Umkristallisieren aus Toluol Einkristalle gezüchtet und eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abbildung 42 und 43).[123]

Das Bisferrocen **180** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und weist vier Formeleinheiten pro Elementarzelle auf. Wie aus Abbildung 42 und 43 ersichtlich, nehmen die beiden Ferroceneinheiten eine nahezu parallele cis-Anordnung ein, wodurch sich die Struktur des Bisferrocens **180** deutlich von denen der Bisferrocene **168** und **182** unterscheidet, bei denen sich die beiden Ferroceneinheiten in einer trans-Anordnung befinden. Die mit den Diethinylanthracen-Teilstücken verknüpften Cyclopentadienylringe des Bisferrocens **180** sind nahezu coplanar mit der zentralen Anthracenebene und den linearen Acetylenbrücken. Die Bindungswinkel entlang der Acetylenbrücken liegen zwischen 174.0(5)° und 179.2(5)° und weichen damit nur geringfügig von 180° ab. Die Länge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen beträgt 109.4(6) pm bzw. 113.0(6) pm und damit - wie Abbildung 44 entnommen werden kann - deutlich geringer als die entsprechenden Werte für die -C≡C-Bindungen der Bisferrocene **168**[112b] und **182**[121a].* Eine Erklärung für diesen Befund konnte bislang nicht gefunden werden. Möglicherweise sind Packungseffekte im Kristall für die außergewöhnlich kurzen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen verantwortlich.

* Vermutlich handelt es sich dabei um die bislang kürzeste röntgenographisch charakterisierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung.[124]

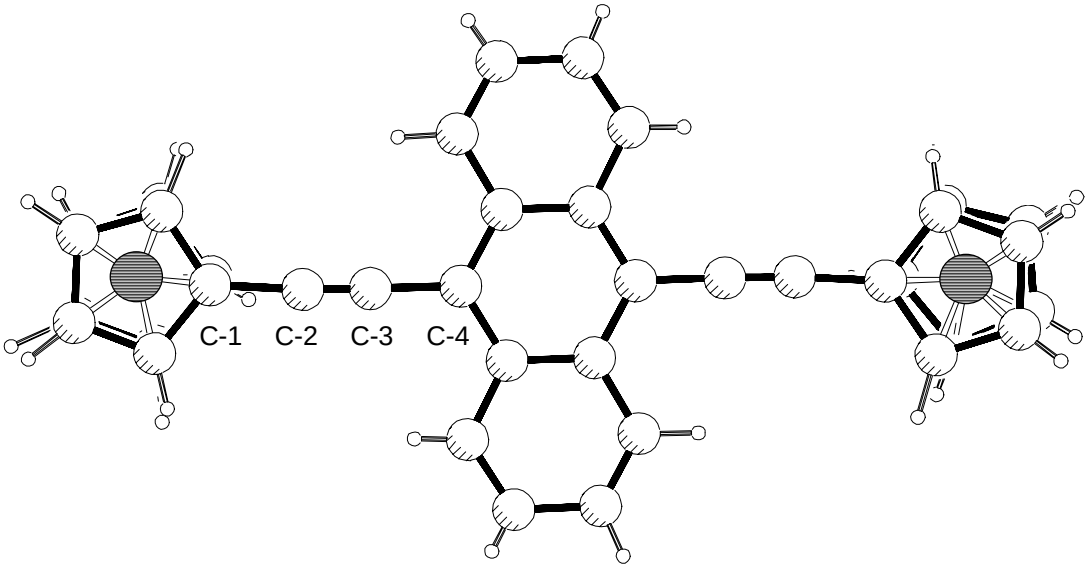


Abbildung 42: Röntgenstrukturanalyse des 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**180**) (Ansicht von oben; die Numerierung der Atome entspricht nicht der Nomenklatur). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: C(1)-C(2) 149.7(7), C(2)-C(3) 109.4(6), C(3)-C(4) 145.7(7), C(5)-C(6) 144.4(6), C(6)-C(7) 113.0(6), C(7)-C(8) 147.0 (7); C(1)-C(2)-C(3) 176.3(5), C(2)-C(3)-C(4) 178.6(5), C(5)-C(6)-C(7) 179.2(5), C(6)-C(7)-C(8) 174.0(5).

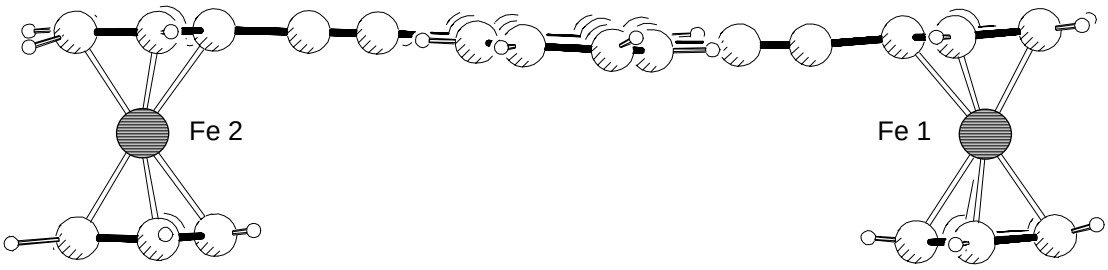


Abbildung 43: Röntgenstrukturanalyse des 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**180**) (Ansicht von der Seite).

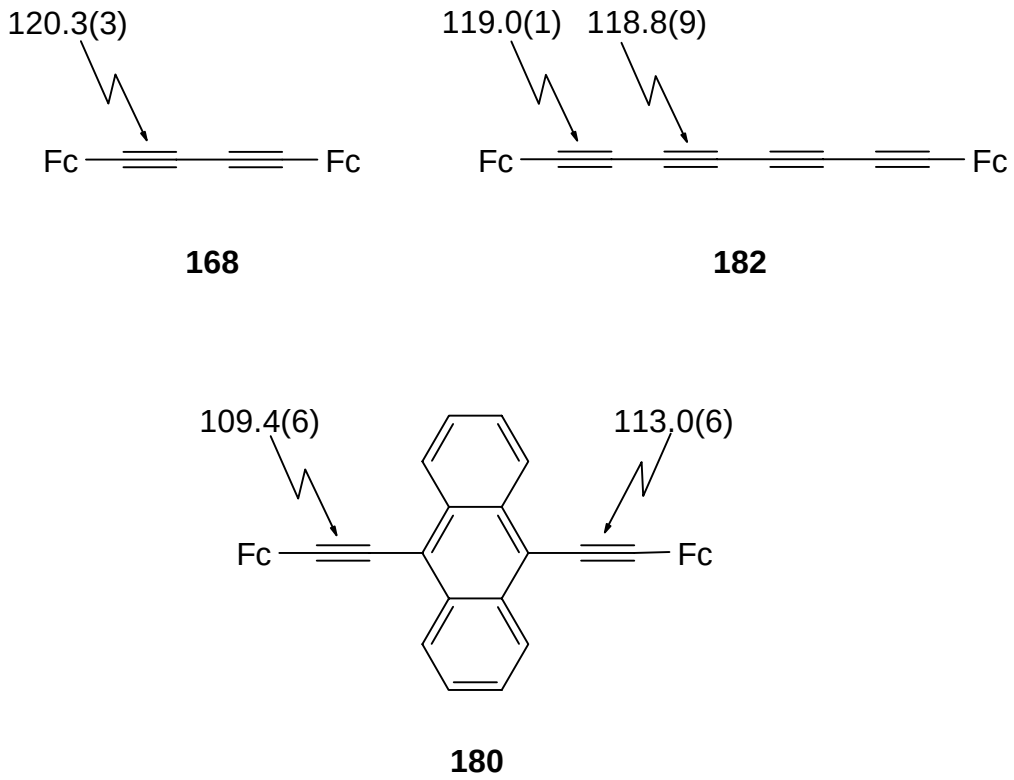


Abbildung 44: Vergleich der Bindungslängen (in pm) der -C≡C-Bindungen der Bisferrocene **168**[112b], **182**[121a] und **180**.

Die Eisen-Cyclopentadienyl-Kohlenstoffabstände liegen zwischen 201.8(7) pm und 205.2(7) pm und sind mit einer durchschnittlichen Länge von 203.6 pm etwas geringer als im Ferrocen (**22**) selbst (205 pm[125]). Die Ebenen der unsubstituierten Cyclopentadienylringe sind ebenso wie bei den Vergleichssystemen **168** und **182** um ca. 3.4° in Richtung zur Acetylenbrücke geneigt. Der Abstand zwischen den beiden Eisenzentren beträgt 1336.7(2) ppm.

Die Packungsstruktur der Bisferrocenkomplexe **180** innerhalb der Elementarzelle ist in Abbildung 45 dargestellt. Die Moleküle nehmen innerhalb des Kristalls eine Zick-Zack-Anordnung ein, wobei die Ferroceneinheiten zweier benachbarter Moleküle entlang der x-Achse ungefähr in einem Winkel von 90° zueinander stehen.

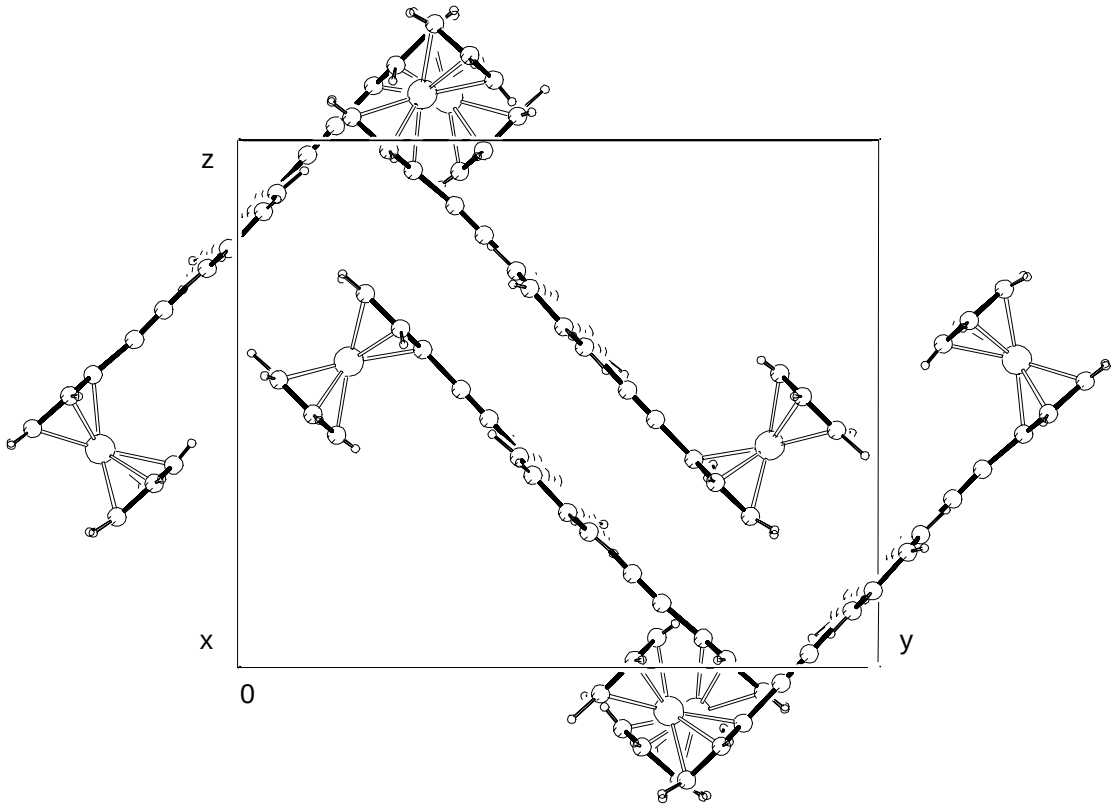


Abbildung 45: Anordnung der Moleküle des 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**180**) innerhalb der Elementarzelle.

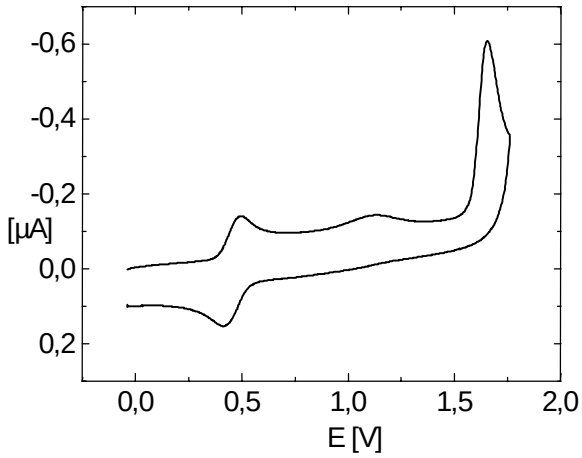
6.4 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]aryle 162 und 178 - 181

Neben der Charakterisierung von Ferrocenen mit den üblichen spektroskopischen und analytischen Methoden sind vor allem deren elektrochemische Eigenschaften von Interesse, da diese Informationen über das Redoxverhalten und gegebenenfalls auch über die Wechselwirkung zwischen mehreren Eisenzentren ermöglichen. Unter den zahlreichen Meßverfahren kommt hier der Cyclovoltammetrie besondere Bedeutung zu, da mit ihrer Hilfe durch ein verhältnismäßig einfaches Experiment Redoxpotentiale gewonnen werden können. Um die Oxidationspotentiale der neuen Bisethinylferrocene **162** und **178 - 181** zu ermitteln und damit Informationen über mögliche Wechselwirkungen zwischen den beiden Eisenzentren zu erhalten, wurden in Zusammenarbeit mit *Friedrich*[126] cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 46 wiedergegeben und die Ergebnisse in Tabelle 22 den entsprechenden Werten des Ferrocens[127] (**22**), Ethinylferrocens[113a] (**172**) und Bisferrocenylbutadiins[113a] **168** gegenübergestellt.

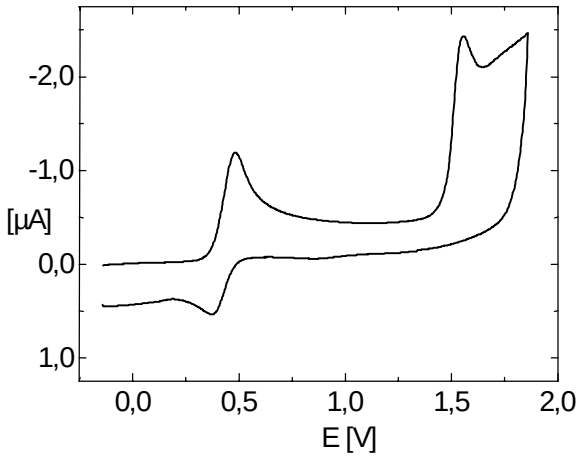
	$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,c}$ (V)	E_1 (V)	ΔE (mV)	E_2 (V)
22	-	-	**0.34**[127]	-	-
172	-	-	**0.52**[113a]	-	-
168	-	-	**ca. 0.63**[113a]	-	-
162	0.49	0.41	**0.45**[29]	80	1.66*
178	0.48	0.39	**0.44**	90	1.56*
179	0.51	0.41	**0.46**	100	1.55*
180	0.61	0.51	**0.56**	90	1.38
181	0.46	0.38	**0.42**	80	1.06*

Tabelle 22: Cyclovoltammetrische Meßdaten der Bisferrocene **162** und **178 - 181** sowie des Ferrocens (**22**), Ethinylferrocens (**172**) und Bisferrocenylbutadiins **168** ($E_{p,a}$ = anodisches Oxidationspotential; $E_{p,c}$ = kathodische Reduktionspotentiale; $\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c}$; E_1 und E_2 = Oxidationspotentiale; * irreversibel).

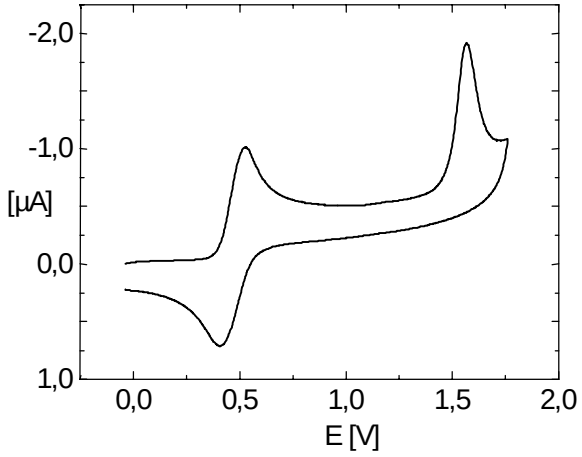
a) 1,4-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]benzol (**162**)



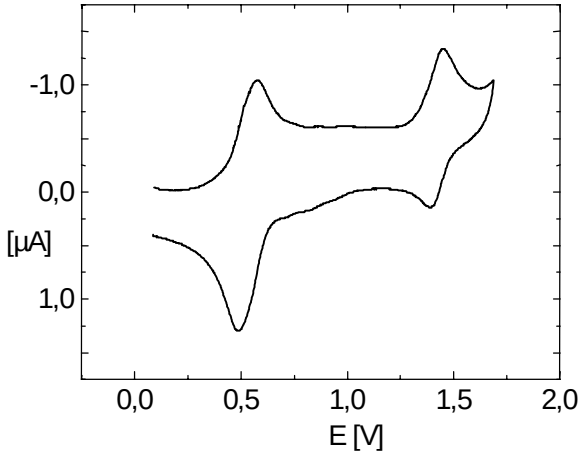
b) 4,4‘-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]diphenyl (**178**)



c) 2,5-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]thiophen (**179**)



d) 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracen (**180**)



e) 1,3-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]azulen (**181**)

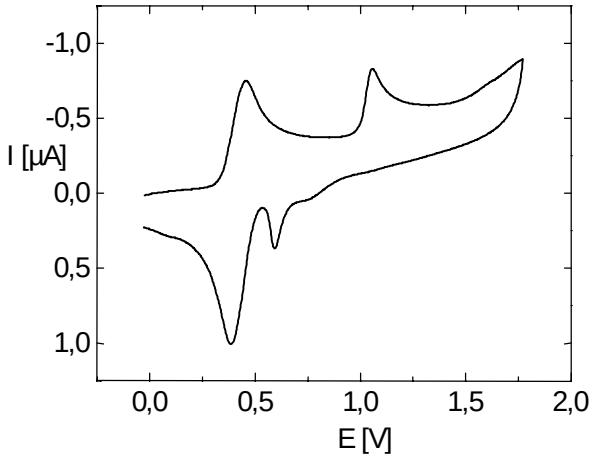


Abbildung 46: Cyclovoltammogramme der Bisferrocene **162** und **178** - **181**. Alle Messungen wurden unter inerten Bedingungen (Argon) in CH_2Cl_2 bei -20 °C mit *n*-Bu_4NPF_6 (0.1 M) als Leitsalz gemessen und gegen Cobaltocenium/Cobaltocen ($E_{Ox.}$ = 1.07 V vs. SCE) geeicht. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug in allen Fällen 100 mV/s. Arbeitselektrode: Pt-Knopf, Referenzelektrode: Pt-Draht.

Die Cyclovoltammogramme der Bisferrocene **162** und **178 - 181** zeigen jeweils einen breiten, reversiblen Oxidationsschritt im Bereich von E_1 = 0.42 - 0.56 V sowie einen weiteren im Bereich von E_2 = 1.06 - 1.66 V, der nur im Falle des Anthracen-Derivates **180** reversibel ist.

Wie Vergleiche mit den literaturbekannten Oxidationspotentialen des Benzols[19] ($E_{Ox.}$ = 2.00 V), Biphenyls[19] ($E_{Ox.}$ = 1.48 V), Thiophens[19] ($E_{Ox.}$ = 2.06 V), Anthracens[19,128] ($E_{Ox.}$ = 0.84 V) und Azulens (**5**)[12,14] ($E_{Ox.}$ = 0.96 V) zeigen, können die zweiten Halbstufenpotentiale im Bereich von E_2 = 1.06 - 1.66 V der Oxidation der aromatischen Brückenfragmente zu den entsprechenden Arylradikalkationen zugeordnet werden.

Bei den breiten, reversiblen Oxidationen im Bereich von E_1 = 0.42 - 0.56 V, die auch unter Anwendung von Rechteck-Cyclovoltammetrie nicht separiert werden können, handelt es sich um die Oxidation der Ferroceneinheiten. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Differenz der beiden Halbstufenpotentiale der Ferrocenkomplexe **162** und **178 - 181** weniger als 40 mV beträgt, was auf eine zwar vorhandene, aber nur schwache Wechselwirkung zwischen den beiden Eisenzentren schließen läßt. Daß die Bisferrocene **162** und **178 - 181** tatsächlich zwei separate, aufeinanderfolgende Einelektronen-Oxidationsvorgänge aufweisen und nicht in einem einzigen Zweielektronenübertragungsschritt oxidiert werden, läßt sich aus den Differenzen zwischen den Oxidations- und Reduktionspeaks (ΔE = 80 - 100 mV) erkennen, die im Falle eines Zweielektronenübertragungsprozesses geringer sein sollten.[129] Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die bereits bei der Untersuchung der acetylenisch verbrückten Bisferrocene **167** und **168** erhalten wurden, die vergleichbare Cyclovoltammogramme mit breiten Oxidationspotentialen (ΔE = 100 - 130 mV)[113a] aufweisen. Eine Gegenüberstellung der Werte für die Oxidationspotentiale der Bis(ethinylferrocenyl)aryle **162** und **178 - 181** mit dem Halbstufenpotential des Ethinylferrocens (**172**) ($E_{Ox.}$ = 0.52 V[113a]) zeigt, daß die aromatischen Substituenten einen Elektronen-Donorcharakter aufweisen, wodurch die Oxidation der Eisen-Zentren erleichtert wird. Ein davon abweichendes Verhalten zeigt das Anthracenderivat **180**, dessen hohes Oxidationspotential von $E_{Ox.}$ = 0.56 V auf einen Akzeptorcharakter des Anthracensystems hinweist. Das noch höhere Oxidationspotential des Bisferrocenylbutadiins **168** ($E_{Ox.}$ = ca. 0.63 V[113a]) lehrt, daß - wie bereits in Kapitel 4.4 für das Bisazulens **11** beschrieben - die Butadiineinheit ein starker Elektronenakzeptor ist.

6.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen des 1,3-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]azulens (181)

Während die Cyclovoltammogramme der Bisferrocene **162** und **178** - **180** neben der Oxidation der Ferroceneinheiten lediglich noch einen zweiten Oxidationsschritt erkennen lassen, der einer Bildung entsprechender Arylradikal-Kationen zugeordnet werden kann, ist im Cyclovoltammogramm des 1,3-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]azulens (**181**) interessanterweise noch ein weiterer Reduktionsschritt bei $E_{Red.} = 0.60$ V zu beobachten. Um sicherzustellen, daß es sich hierbei nicht um evtl. vorhandene Verunreinigungen oder Meßfehler handelt, wurde die Messung innerhalb eines schmaleren Potentialbereichs von E = 0.0 - 1.0 V wiederholt (gestrichelte Kurve, Abbildung 47). Das dadurch bedingte Ausbleiben des Reduktionsvorgangs zeigt, daß bei der Oxidation bei $E_{Ox.} = 1.06$ V eine Spezies gebildet wird, die erst bei $E_{Red.} = 0.60$ V zur Ausgangsverbindung reduziert wird.[130]

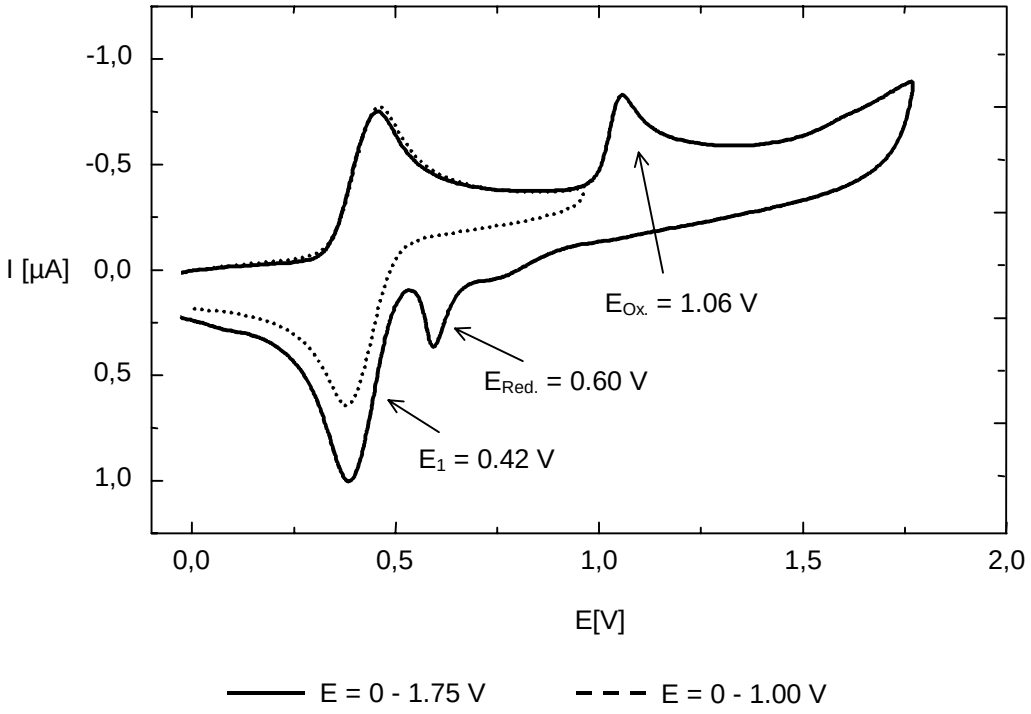
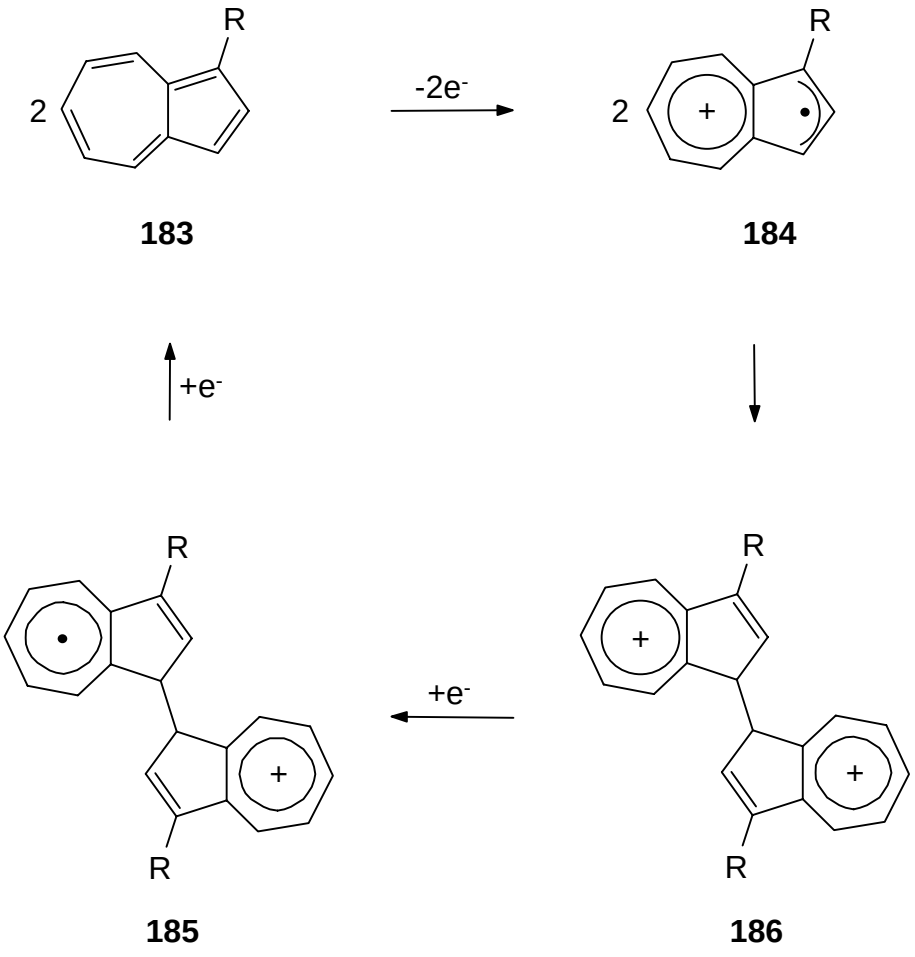


Abbildung 47: Cyclovoltammogramm für die Oxidation des 1,3-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]azulens (**181**) (in CH_2Cl_2 bei -20 °C mit n-Bu_4NPF_6 (0.1 M) als Leitsalz gemessen und gegen Cobaltocenium/Cobaltocen ($E_{Ox.} = 1.07$ V vs. SCE) geeicht; die Vorschubgeschwindigkeit betrug 100 mV/s; Arbeitselektrode: Pt-Knopf; Referenzelektrode: Pt-Draht.

Dieser Befund läßt vermuten, daß zunächst bei $E_{Ox.} = 1.06$ V eine Oxidation des Azulensystems **183** zum Radikalkation **184** erfolgt, welches aufgrund einer innerhalb der cyclovoltammetrischen Zeitskala ausreichend hohen Lebensdauer zu einem Folgeprodukt abreagiert, das sich anschließend wieder reduktiv bei $E_{Red.} = 0.60$ V in das Edukt **183** umwandelt.

Wie zahlreiche Untersuchungen zur Oxidation von Azulen-Derivaten **183** belegen[17], kann bei der Generierung von Azulenyl-Radikalkationen **184** eine Dimerisierung über die 1- bzw. 3-Stellung zu 1,1'-Bisazulenyl-Dikationen **186** erfolgen. Die Reduktion der Bisazulenyl-Dikationen **186** führt über Bisazulenylradikal-Kationen **185** unter C-C-Bindungsspaltung schließlich zum Edukt **183** zurück. Diese Reaktionen erfolgt so rasch, daß bei Azulen-Derivaten, die in 1,3-Position lediglich Wasserstoffatome tragen, Radikal-Kationen ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind. Durch Einführung von Alkylsubstituenten (R) in 1- und 3-Stellung des Azulens **183** wird die Lebensdauer der resultierenden Radikal-Kationen vom Typ **184** erhöht, so daß sie z.T. ESR-spektroskopisch identifizierbar sind.[131]



Da im Falle des 1,3-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]azulens (**181**) die 1- und 3-Positionen durch die Ethinylferrocenyl-Substituenten blockiert sind, sollte eine Dimerisierung des Radikal-Kations **188** in diesen Positionen behindert sein. Wie das Cyclovoltammogramm jedoch zeigt, findet dennoch die Bildung eines elektroaktiven Folgeproduktes statt, das vermutlich wie im Falle des Azulenylradikal-Kations **184** auf eine Dimerisierung zurückzuführen ist.

Die Dimerisierung von Radikalionen erfolgt in der Regel an den Positionen höchster Spindichte. Wie ESR-spektroskopische Untersuchungen und Berechnungen belegen, befinden sich diese Positionen im Azulenylradikal-Kation **17** in der 1- und 3-Position, so daß in diesem Falle die Dimerisierung an diesen Positionen erfolgt.[131]

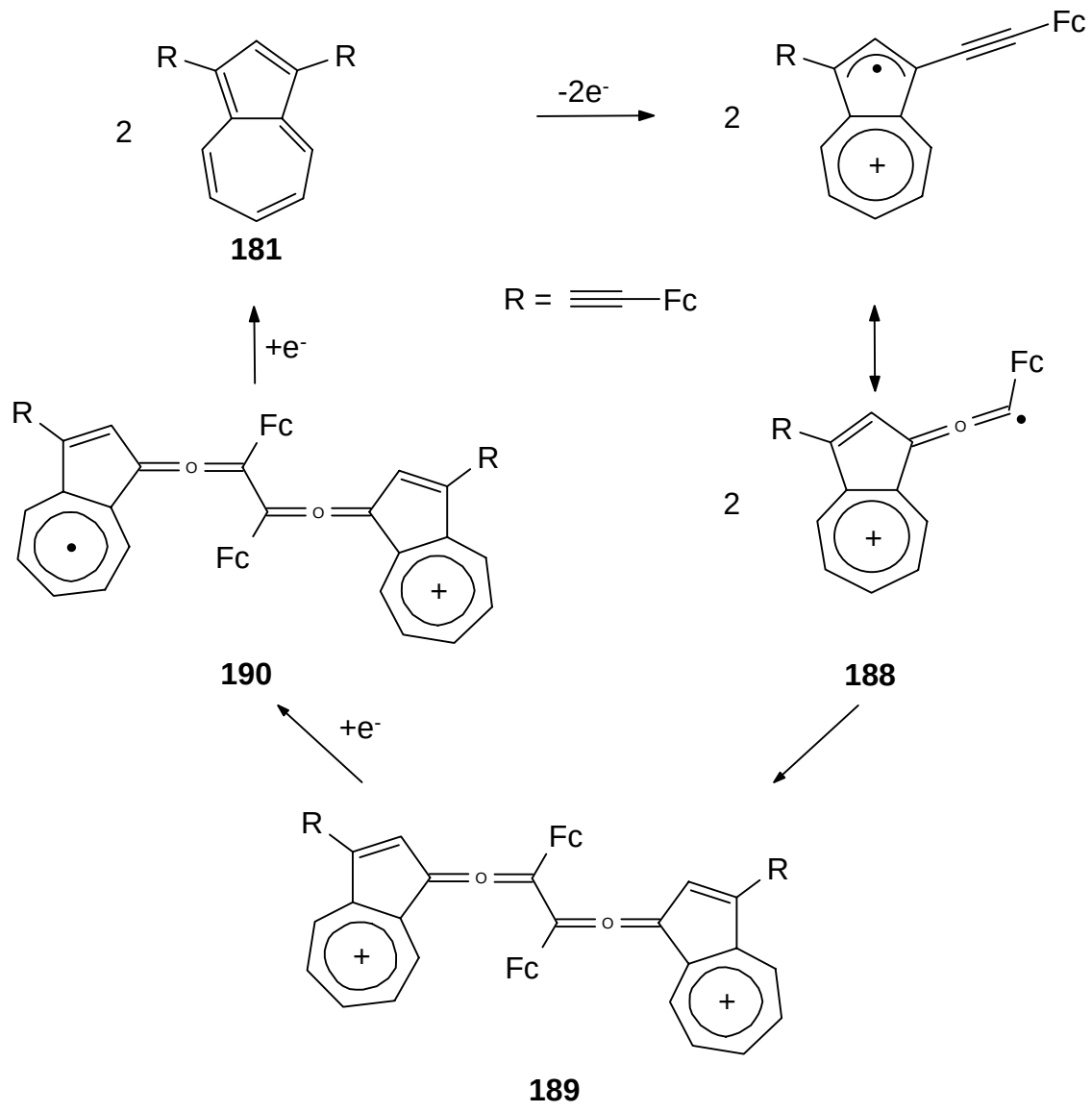
Wenn jedoch die 1- und 3-Positionen durch Substituenten blockiert sind, sollte die Dimerisierung bevorzugt an den Positionen mit der nächst höheren Spindichte eintreten. Während dies im Falle des Azulenylradikal-Kations **17** für die 5- und 7-Positionen zutrifft, befinden sich nach Berechnungen *Lindners*[132] im 1,3-Diethinylazulenylradikal-Kation **187** die nächsthöheren Spindichten an den terminalen acetylenischen Kohlenstoffatomen (Abbildung 48).

17 **187**

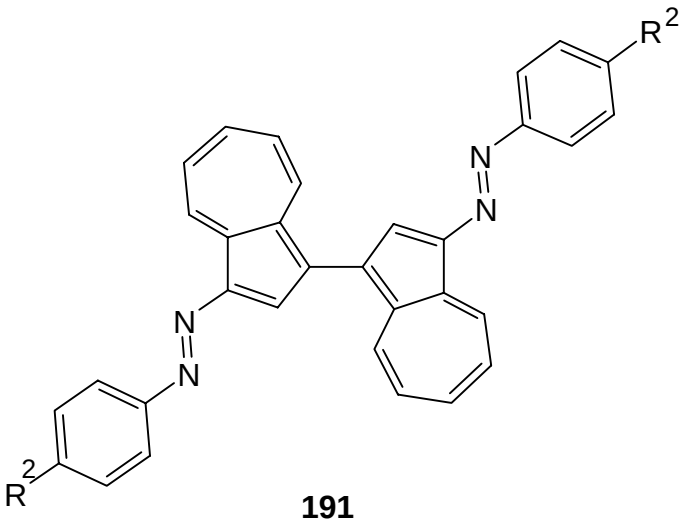
Abbildung 48: Nach AM-1 berechnete Spindichten des Azulenylradikal-Kations **17** und des 1,3-Diethinylazulenylradikal-Kations **187**.[132]

Danach könnte die Dimerisierung des Radikalkations **188** zu einem Bisallen-Dikation **189** führen, welches durch Ausbildung zweier aromatischer Tropyliumkation-Teilstrukturen eine energetische Stabilisierung erfahren sollte. Aufgrund dieser Stabilisierung könnte das Dikation **189** schwieriger zu reduzieren sein als das Radikalkation **188**. Das durch Elektronenaufnahme des Dikations **189** entstehende Radikalkation **190** dissoziiert anschließend aufgrund der verminderten C(1)-C(1‘)-Bindungsenergie in das Edukt **181** und das Radikalkation **188**. Letzteres wird unter den

zu diesem Zeitpunkt im Rahmen des cyclovoltammetrischen Experimentes vorliegenden Potentialbedingungen sofort zur Neutralverbindung **181** reduziert.[17b]

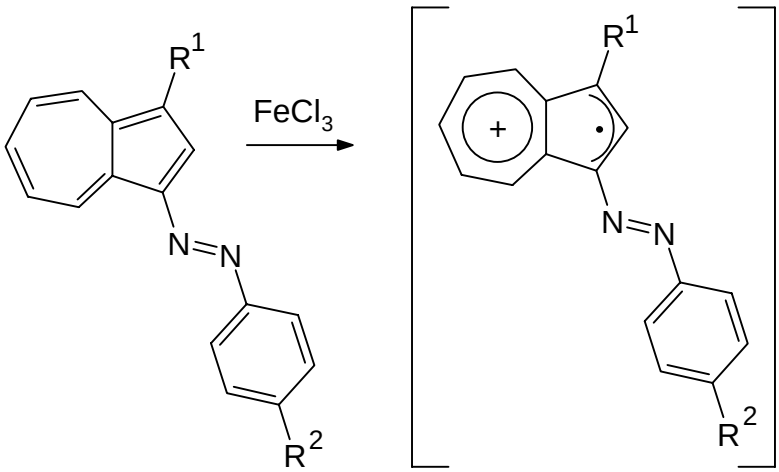


Untersuchungen von *Salbeck*[17a] lassen vermuten, daß eine Dimerisierung von Azulenyl-Radikalkationen auch in 5- und 7-Position des Siebenrings möglich ist. Ferner konnte *Razus*[133] zeigen, daß die Oxidation von 1-Arylazoazulenen **192** zu Azulenylradikal-Kationen des Typs **193** mit einer hohen Spindichte in 4-Position des Phenylrings führt. Bei der Oxidation von **192** mit $FeCl_3$ werden im Falle von in 3-Position des Azulens alkyl-substituierten und in 4-Position des Phenylrings unsubstituierten Systemen (R^2 = H) stets die Biphenyle **194** als Hauptprodukt gebildet, während in 3-Position unsubstituierte 1-Arylazoazulene **192** (R^1 = H) mit einer Alkylgruppe in *para*-Stellung des Phenylrings die Bisazulene **191** liefern.



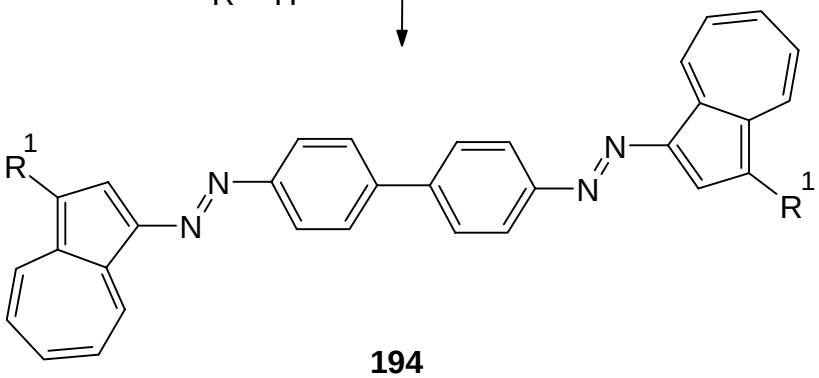
191

R^1 =H
R^2 =Alkyl



192 **193**

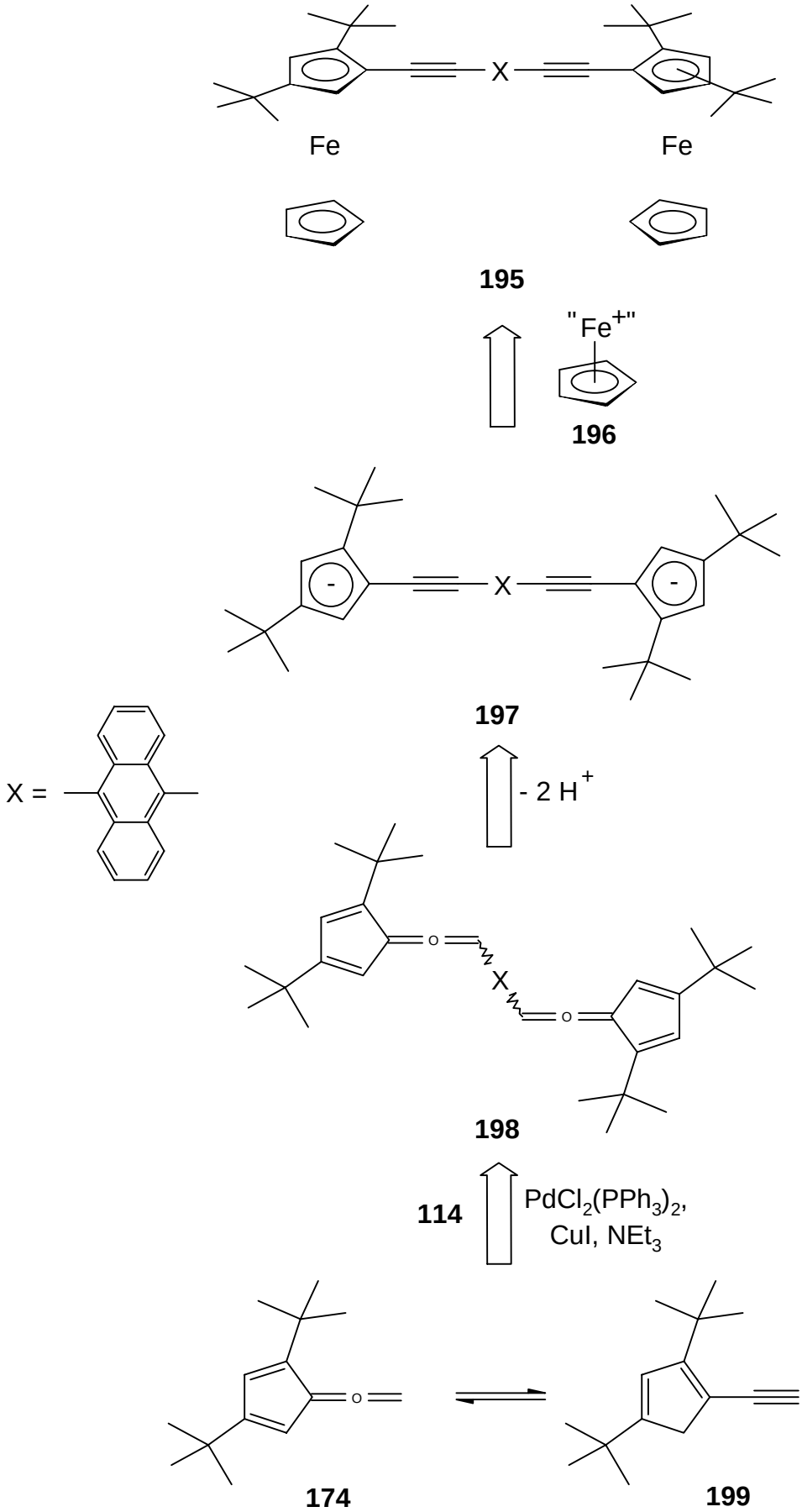
R^1= Alkyl
R^2= H



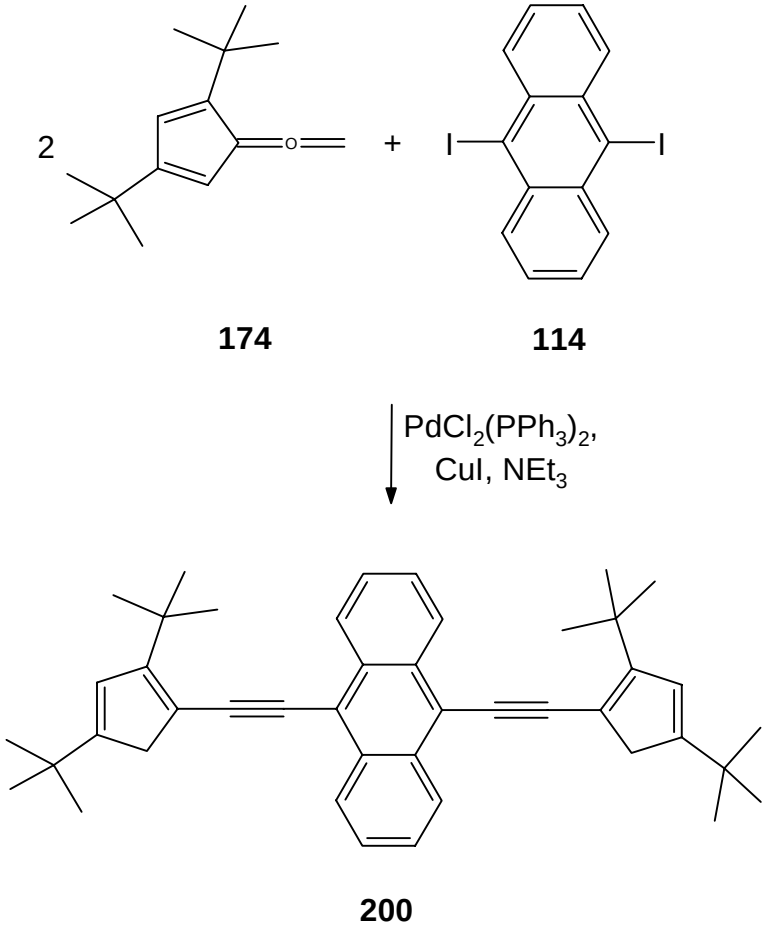
194

6.6 Darstellung des 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (195)

Obwohl die Bis(ethinylferrocenyl)-Komplexe **162** und **178** - **181** leicht zugänglich sind, bereitet eine Untersuchung des Anthracen-Derivates **180** aufgrund dessen Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln Schwierigkeiten. Auch im Hinblick auf die Synthese metallorganischer Systeme mit mehr als zwei Ferrocenzentren war es deshalb von Interesse, nach Möglichkeiten zur Synthese besser löslicher Derivate von **180** zu suchen. Dazu bewährte sich, wie am Beispiel des Azulens in Kapitel 5 gezeigt, die Einführung solubilisierender *tert*-Butyl-Substituenten. Da eine Alkylierung der Ferrocen-Einheiten des Bisferrocens **180** aufgrund unzureichender Regioselektivitäten üblicher Alkylierungsmethoden kaum zu einheitlichen Produkten führen dürfte, erschien es sinnvoller, einen zur *Sonogashira*-Kupplung[50] von Ethinylferrocen (**172**) mit Diiodarenen alternativen Syntheseweg für die Darstellung ethinylaryl-verbrückter Bisferrocene zu entwickeln. So sollte sich das Dianion **197** durch formale Übertragung zweier Cyclopentadienyl-Eisen-Fragmente **196** in den Tetra-*tert*-butyl-di-eisenkomplex **195** überführen lassen. Ein direkter Zugang zu dem hierfür benötigten Dianion **197** könnte in einer doppelten Deprotonierung des Bisallens **198** bestehen, das nach *Chen*[31] durch Palladium/Kupfer-katalysierte Kupplung des pentafulvenoiden Allens **174**[119], eines Tautomeren des Ethinylcyclopentadiens **199**, mit 9,10-Diiodanthracen (**114**)[122] erhalten werden kann. Das tetra-*tert*-butylsubstituierte Bisferrocen **195** dürfte dabei als Diastereomerengemisch anfallen.


X
Fe
Fe
195
"Fe+"
196
X
197
X =
- 2 H+
X
198
114
PdCl2(PPh3)2,
CuI, NEt3
174
199

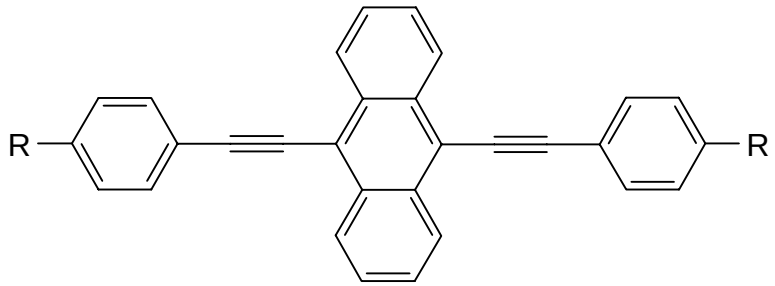
Um dieses Syntheseverfahren auf seine Eignung zur Darstellung des Bisferrocens **195** hin zu prüfen, wurde zunächst das Allen **174** in Gegenwart von $PdCl_2(PPh_3)_2$ und CuI in Triethylamin mit 9,10-Diiodanthracen[122] (**114**) umgesetzt. **58**



Dabei konnte das erwartete Bisallen **198** auch nicht in Spuren nachgewiesen werden, sondern als einziges Produkt nur das Diin **200** in einer Ausbeute von 53% als leuchtend rote Kristalle vom Schmelzpunkt 193 - 195 °C isoliert werden. Die Bildung des Diins **200** erfolgt vermutlich durch eine Tautomerisierung des erwarteten Bisallens **198**. Entsprechende Allen-Alkin-Tautomerisierungen sind literaturbekannt[134] und wurden u.a. auch von *Schuchmann*[135a] bei Untersuchungen zur Reaktivität des Allens **174** beobachtet[135b]. Die Struktur des Bis[(cyclopentadienyl)ethinyl]anthracens **200** konnte zweifelsfrei durch die üblichen spektroskopischen Methoden sowie elementaranalytisch gesichert werden.

Strukturanaloga des 9,10-Diethinylanthracens **200** sind aufgrund ihrer intensiven Fluoreszenzeigenschaften und möglichen Elektrolumineszenz für einen Einsatz als Scintillationsmittel oder als Laserfarbstoffe von Interesse[136]. So zeichnen sich auch

Lösungen des Diins **200** in gängigen organischen Lösungsmitteln durch eine starke orangegrüne Fluoreszenz aus und weisen eine intensive längstwellige Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum bei λ_{max} = 505 nm (in THF) auf. Ein Vergleich mit UV/Vis-spektroskopischen Daten der literaturbekannten 9,10-Bis(phenylethinyl)-substituierten Anthracen-Derivate **201** - **206**[136] (Tabelle 23) lehrt, daß die längstwellige Bande des Bis[(cyclopentadienyl)ethinyl]anthracens **200** im Vergleich zu der des 9,10-Bis[(phen-1-yl)ethinyl]anthracens (**201**) stärker bathochrom verschoben ist als im Falle der in *para*-Stellung der terminalen Phenylringe durch Donor- bzw. Akzeptor-Gruppen substituierten Derivate **202** - **206**.



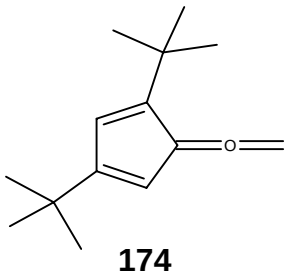
201-206

	200	**201**[136]	**202**[136]	**203**[136]	**204**[136]	**205**[136]	**206**[136]
R	-	H	Me	OMe	SMe	NMe_2	NO_2
λ_{max} [nm]	505	462	464	472	478	490	490

Tabelle 23: Längstwellige Absorptionsmaxima der 9,10-Diethinylanthracene **200** - **206** in THF.

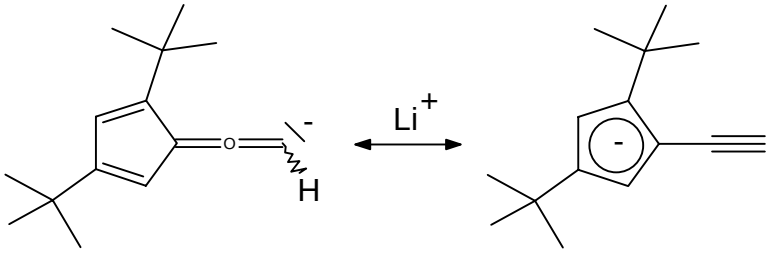
Dieser Befund weist auf eine ausgeprägte Wechselwirkung des aromatischen π-Systems mit den endständigen Cyclopentadien-Systemen hin.

Um zu prüfen, ob das Diin **200** mit starken Basen, ebenso wie das pentafulvenoide Allen **174**[118] zum entsprechenden mesomeriestabilisierten Anion **207**, in das Dianion **197** überführt werden kann, wurde das Diin **200** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium bei -90 °C versetzt.



174

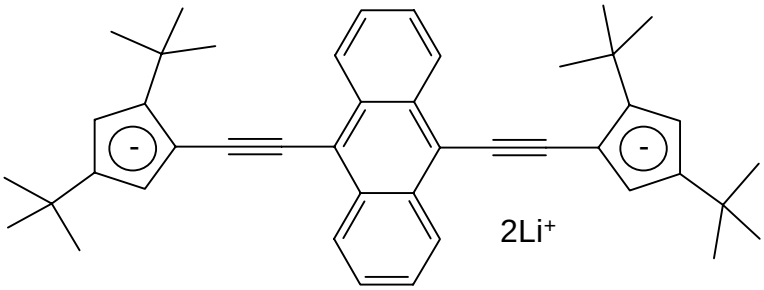
LiTMP



207

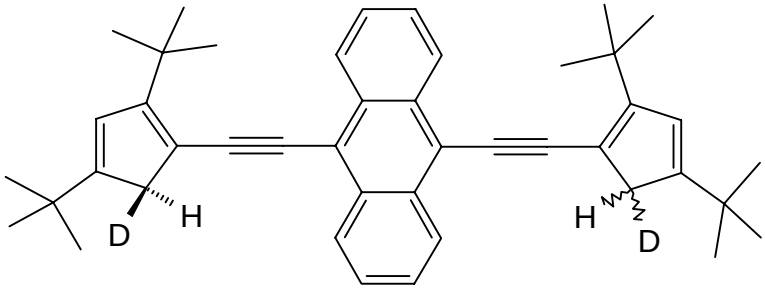
200

2 Äquiv. *n*-BuLi,
-90 °- Raumtemp.



197

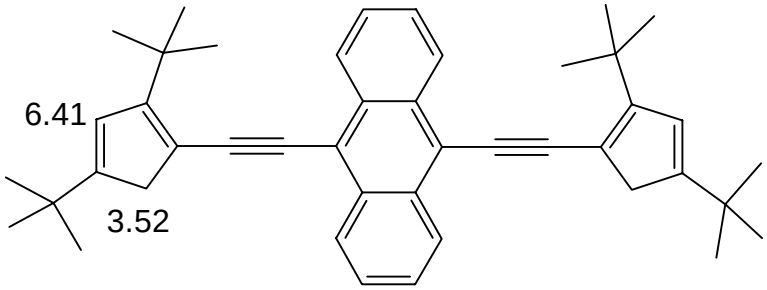
D_2O



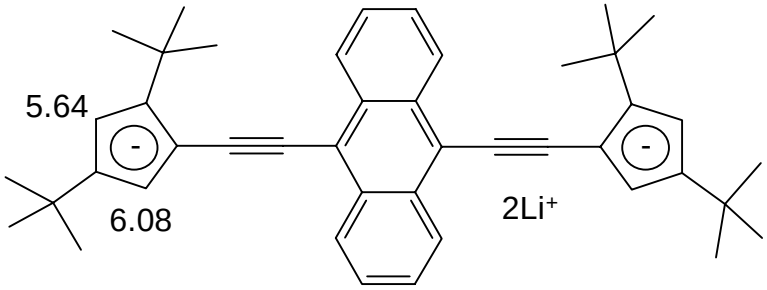
208

Dabei färbte sich die zunächst orangegrün fluoreszierende Eduktlösung sofort intensiv türkisgrün und beim Erwärmen auf Raumtemperatur tiefviolett. Anschließende Zugabe von D_2O lieferte nach Aufarbeitung das 9,10-Bis[(5-deutero-2,4-di-*tert*-butyl-cyclopenta-1,3-dien-1-yl)ethinyl]anthracen (**208**) in einer Ausbeute von 93%. Sowohl ^{1}H-NMR- als auch massenspektroskopische Untersuchungen zeigten, daß es sich dabei um die in 5'-Stellung deuterierte Verbindung **200** handelt.

Die Bildung des Dianions **197** bei der Umsetzung des Diins **200** in [D_8]-THF bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium konnte auch ^{1}H-/^{13}C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Dilithiumsalzes **197** zeigt im Vergleich zu dem des Kohlenwasserstoffs **200** für die Signale der olefinischen 5-Ring-Protonen ($\delta_{3\text{-H}} = 6.41$) eine deutliche Verschiebung zu höherem Feld nach ($\delta_{3\text{-H}} = 5.64$) bzw. für 5-H ($\delta_{5\text{-H}} = 3.52$) eine solche zu tieferem Feld ($\delta_{5\text{-H}} = 6.08$) (Abbildung 49). **60**



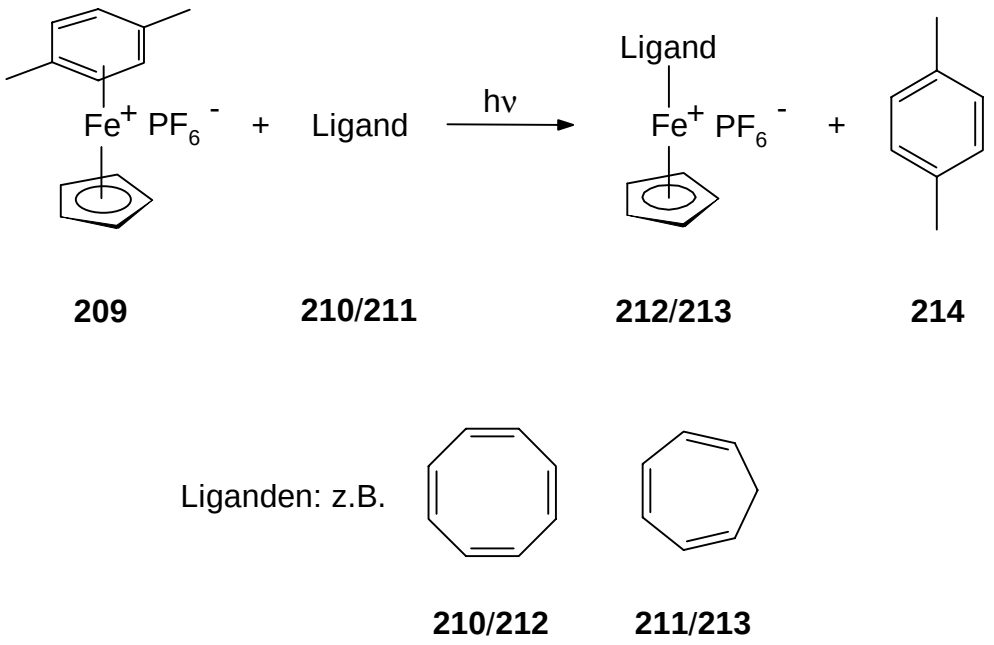
200



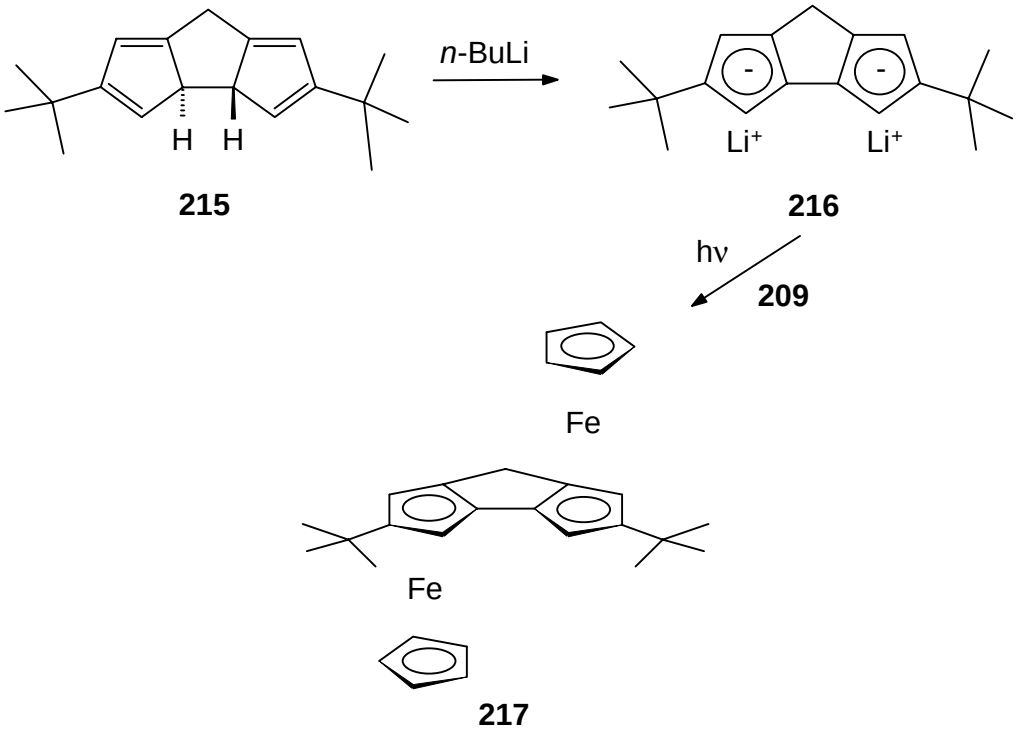
197

Abbildung 49: ^{1}H-NMR-spektroskopische Verschiebungen (ppm, in [D_8]-THF) der Signale der Fünfringprotonen des Diins **200** und des Dilithiumsalzes **197**.

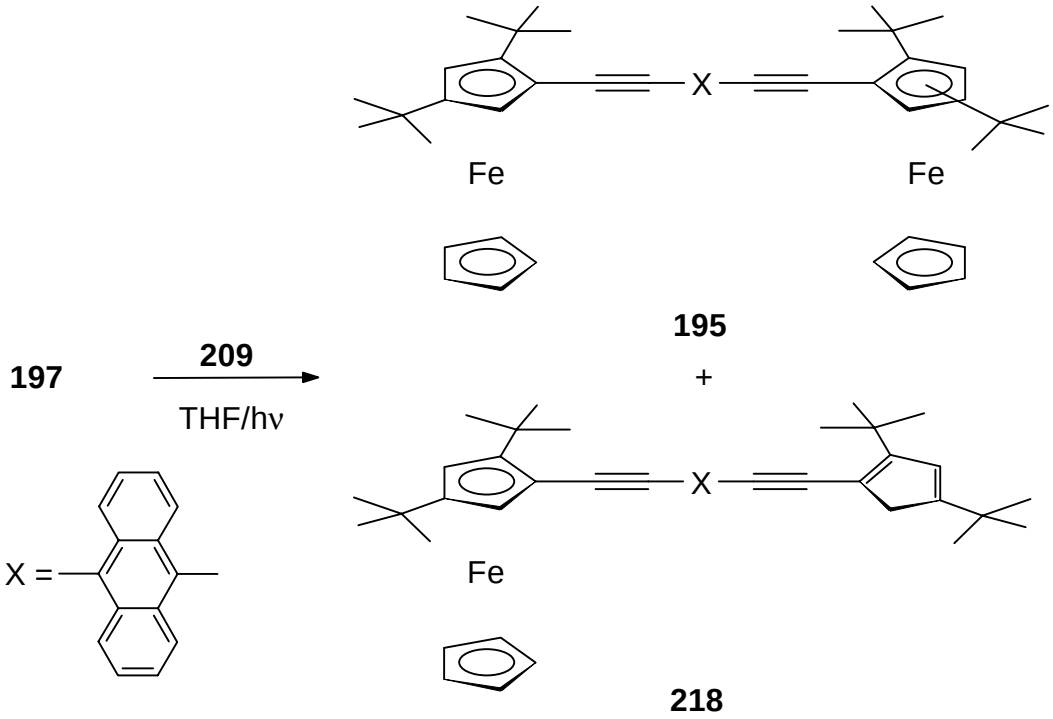
Nach diesen Befunden sollte das Dilithiumsalz **197** durch Übertragung zweier Eisencyclopentadienyl-Teilstücke **196** in das Bisferrocen **195** übergeführt werden. Eine Methode zur Übertragung von Cycopentadienyl-Eisen-Fragmenten auf π-Elektronensysteme entwickelten *Gill* und *Mann*.[137] Dabei erfolgt bei Bestrahlung von Aren-Cyclopentadienyl-Eisen-Komplexen wie z. B. **209** in Gegenwart von π-Elektronensystemen wie Cyclooctatetraen (**210**) oder Cycloheptatrien (**211**) ein Ligandenaustausch unter Bildung von Komplexen des Typs **212** bzw. **213** und *p*-Xylol (**214**), wobei die Kohlenwasserstoffe als sechs π-Elektronen-Donoren reagieren.



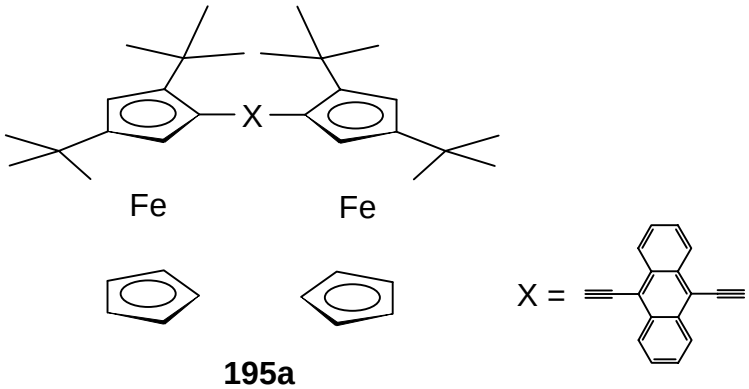
Mit Alkalimetall-cyclopentadieniden reagiert der Komplex **209** unter gleichen Bedingungen zu Ferrocen-Derivaten. So konnte z.B. *Bierwirth*[138] das trans-4,4-Di-*tert*-butyl[1.0](1,2)ferrocenophan (**217**) durch Umsetzung des Dilithiumsalzes **216** des Dihydro-cyclopenta[a]-pentalens **215** mit (η^6-*p*-Xylol)(η^5-cyclopentadienyl)eisen-hexafluorophosphat (**209**) unter Bestrahlung darstellen.



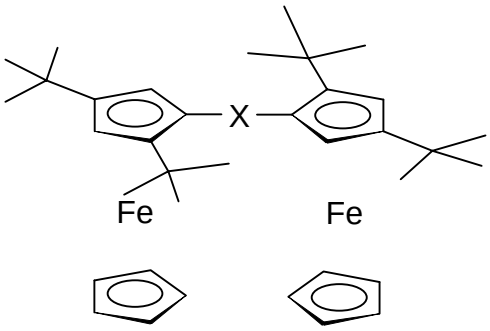
In Analogie dazu wurde in Zusammenarbeit mit *Schleinkofer*[139] eine Lösung des Dilithiumsalzes **197** in Tetrahydrofuran in Gegenwart des Cyclopentadienyleisen-Komplexes **209** bestrahlt. **61**



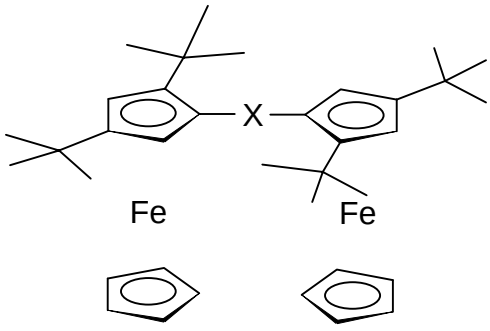
Tatsächlich reagierte **197** in der gewünschten Weise unter Bildung des Bisferrocens **195**. Das Diethinylanthracen **195** fällt dabei als rote Kristalle vom Schmelzpunkt 240 °C in einer Ausbeute von bis zu 42% an und ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **195** findet man die Resonanzsignale der vier Protonen der substituierten Cyclopentadienyl-Ringe im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des Bisferrocens **180** um $\Delta\delta_H = 0.1 - 0.29$ hochfeldverschoben, was durch den induktiven Effekt der *tert*-Butyl-Gruppen bewirkt wird. Im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome, die im Falle des Bisferrocens **180** aufgrund dessen Schwerlöslichkeit nicht beobachtet werden konnten, bei $\delta_C = 85.0$ und 103.4. Das UV/Vis-Spektrum von **195** ist mit dem des unsubstituierten Bisferrocens **180** nahezu identisch. Neben dem Bisferrocen **195** lieferte die Reaktion des Dilithiumsalzes **197** mit dem Komplex **209** ferner das Monoferrocen **218** in einer Ausbeute von bis zu 12% d. Th. als rote Kristalle vom Schmelzpunkt 86 - 88 °C. Eine Entscheidung, welches Diastereomer des Bisferrocens **195**, nämlich das *syn*-Isomer **195a** oder aber racemische *anti*-Isomere **195b** bzw. **195c** vorliegen, erlaubten die spektroskopischen Daten nicht.



195a



195b



195c

Eine Aussage über die Struktur des Bisferrocens **195** sollte eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichen. Durch Kristallisation von **195** aus *n*-Pentan konnten die erforderlichen Einkristalle als feine rautenförmige Blättchen erhalten werden.

Die Röntgenstrukturanalyse[140] (Abbildung 50) zeigt, daß das Bisferrocen **195** in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pcmn kristallisiert und acht Formeleinheiten pro Elementarzelle aufweist. Dabei befinden sich jeweils die Enantiomeren **195b** und **195c** in der Elementarzelle („racemische Verbindung“). Aus der Molekülgeometrie der zwei kristallographisch voneinander unabhängigen, als Enantiomerenpaar vorliegenden Bisferrocenmoleküle **195** ist ersichtlich, daß die zwei endständigen Cyclopentadienylringe coplanar mit der linearen Acetylenbrücke sind. Die C(1)-C(2)-C(3)//C(6)-C(7)-C(8) bzw. C(2)-C(3)-C(4)//C(5)-C(6)-C(7) Bindungswinkel entlang der Acetylenbrücken betragen 176.4(8)°//175.8(7)° bzw. 178.9(8)°//178.4(8)° und die Längen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen liegen im Bereich von 119.3(10) - 121.9(9) pm. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit bereits bekannten Daten des 1,4-Bis(ferrocen-1-yl)-1,3-butadiins (**168**)[112b] und 1,8-Bis(ferrocen-1-yl)-1,3,5,7-octatetrains (**182**).[121a] Die Bindungen sind jedoch deutlich länger als die entsprechenden im unsubstituierten 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracen (**180**). Die Eisen-Kohlenstoff-Abstände variieren zwischen 196.6(10) pm und 210.3(11) pm und entsprechen mit einem mittleren Wert von 204.1 pm fast dem des Ferrocens (**22**) (205 pm).[125] Interessanterweise sind die Ferrocenteilstücke und das Anthracensystem im Gegensatz zur Festkörperstruktur des 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**180**) nicht koplanar. Wie aus der Newman-Projektion in Abbildung 51 ersichtlich ist, differieren die Konformationen der zwei voneinander unabhängigen Moleküle geringfügig. Die beiden Ferroceneinheiten sind annähernd senkrecht zueinander orientiert, wobei das Anthracensystem als Winkelhalbierende erscheint. Ein Grund dafür könnten sowohl sterische Faktoren als auch Packungseffekte im Kristall sein. Ähnliche Konformationen mit der Anthraceneinheit als Winkelhalbierenden konnten *Anderson et al.*[89] bei ethinylanthracenyl-substituierten Porphyrinen sowie *Marder et al.*[136] bei 9,10-Bis(phenylethinyl)anthracenen, wie beispielsweise **201** oder **205** (siehe Seite 144) beobachten. Der Abstand zwischen den beiden Eisenzentren beträgt 1358 pm und der Deck-Deck-Abstand innerhalb der Ferrocenylgruppen entspricht mit 328 - 335 pm ungefähr dem des Ferrocens (**22**) (330 pm).[125]

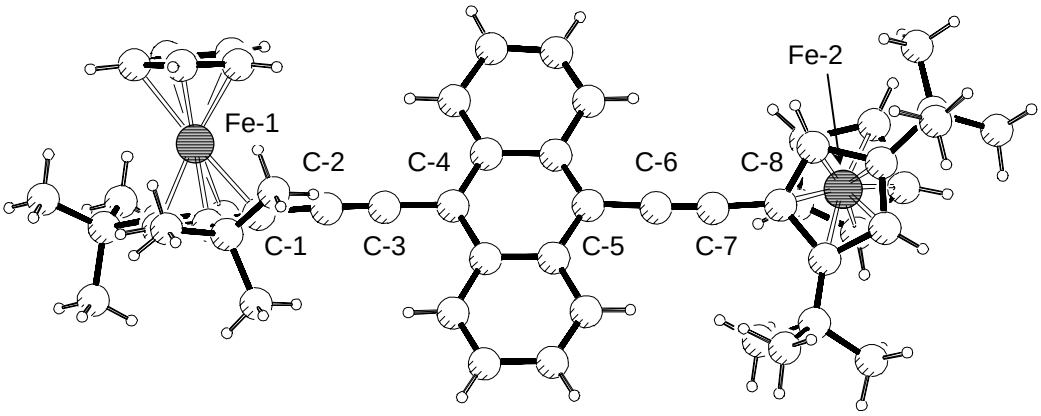


Abbildung 50: Röntgenstrukturanalyse eines Enantiomeren des 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**195**) (nur eines der beiden voneinander unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle ist aufgrund der besseren Übersichtlichkeit abgebildet; die Numerierungen der Atome entsprechen nicht der Nomenklatur).

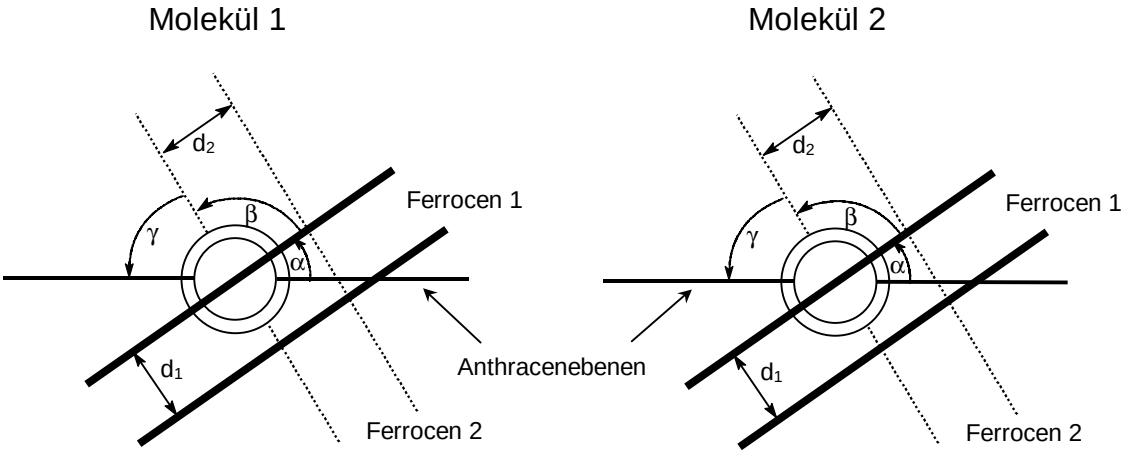


Abbildung 51: Newman-Projektion zweier voneinander unabhängiger Moleküle von **195** entlang der Längsachse. Deck-Deck Abstände [pm] und Torsionswinkel [°]: **Molekül 1:** d_1 = 328(1), d_2 = 335(1), α = 34.9(3), β = 86.0(3), γ = 59.1(3); **Molekül 2:** d_1 = 330(1), d_2 = 330(1), α = 44.2(3), β = 86.1(3), γ = 49.7(3).

Die Packungsstruktur der Bisferrocen-Moleküle **195** innerhalb des Kristalls zeigt keine kürzeren Atomabstände als die der Van-der-Waals-Abstände. Die Moleküle sind in fischgrätenartigen Lagen senkrecht zur b-Achse gepackt mit Verbindungen zwischen den Ferrocen-Einheiten und dem Anthracensystem. Entlang der b-Achse sind jeweils die beiden voneinander unabhängige Schichten gestapelt (Abbildung 52).

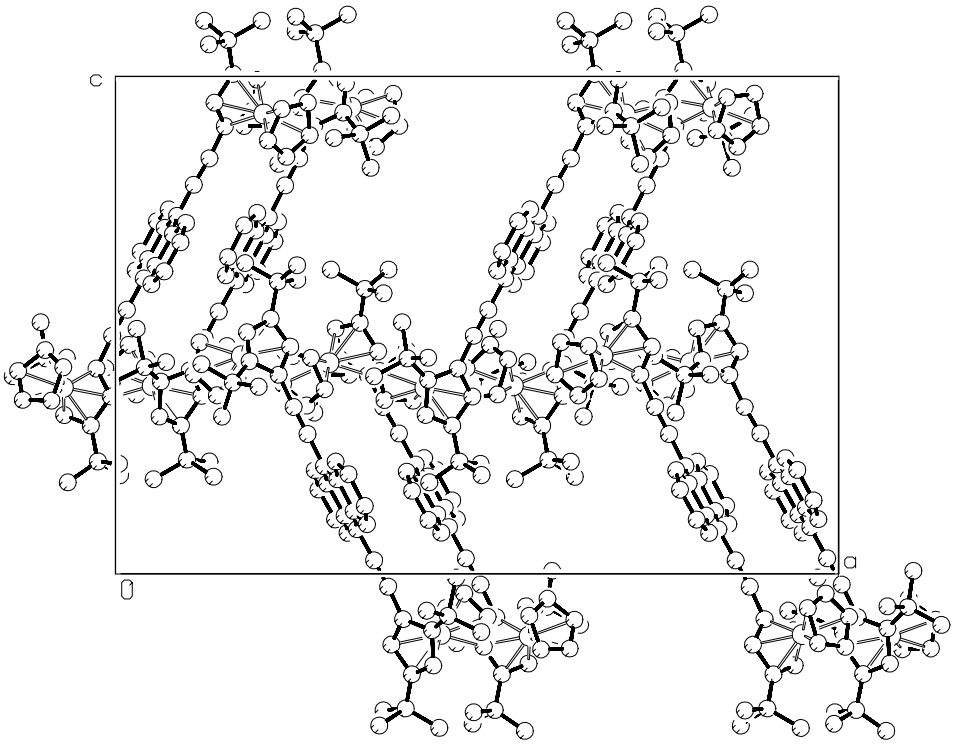
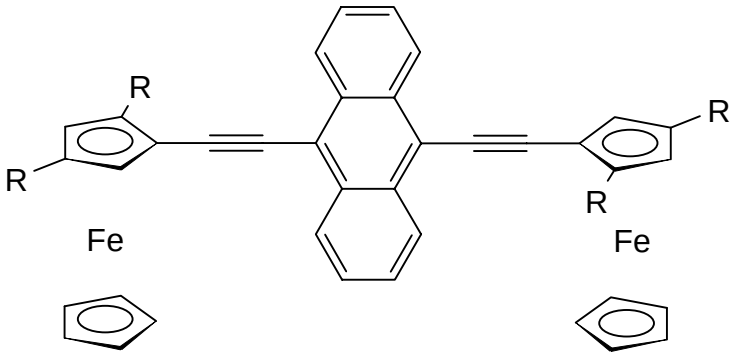


Abbildung 52: Anordnung der Moleküle des 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylferrocen-1-yl)ethinyl]-anthracens (**195**) innerhalb der Elementarzelle.

Das Cyclovoltammogramm des Bisferrocens **195** ist dem seines unsubstituierten Vertreters **180** sehr ähnlich. Das Oxidationspotential der Ferroceneinheiten von **195** liegt mit E_1 = 0.43 V jedoch aufgrund des Donoreffektes der *tert*-Butylgruppen deutlich niedriger als beim unsubstituierten Bisferrocen **180** (E_1 = 0.56 V).[141] Interessanterweise scheint sich der positive induktive Effekt der *tert*-Butylgruppen auch auf das Anthracensystem auszuwirken, da das Halbstufenpotential für dessen Oxidation im Falle des alkylierten Bisferrocens **195** (E_1 = 1.31 V) im Vergleich zu dem des unsubstituierten Vertreters **180** (E_1 = 1.38 V) geringer ist (siehe Tabelle 24). Auch dies ist eine Hinweis darauf, daß eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Ferroceneinheiten und dem Anthracensystem über die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung vorhanden ist.

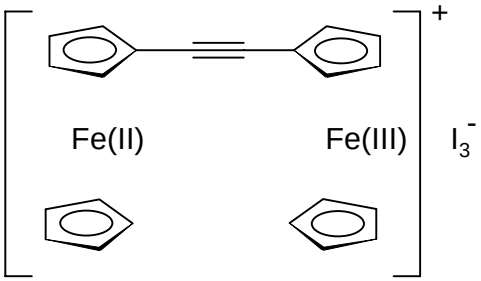


R		$E_{p,a}$ (V)	$E_{p,c}$ (V)	E_1 (V)	ΔE (mV)	E_2 (V)
H	**180**	0.61	0.51	**0.56**	100	1.38
tert-Butyl	**195**	0.47	0.38	**0.43**	90	1.31

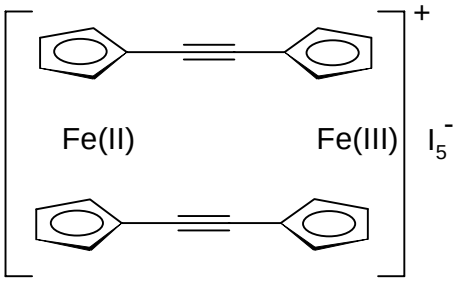
Tabelle 24: Oxidationspotentiale der Bisferrocene **180** und **195** ($E_{p,a}$ = anodisches Oxidationspotential; $E_{p,c}$ = kathodische Reduktionspotentiale; $\Delta E = E_{p,a} - E_{p,c}$; E_1 und E_2 = Oxidationspotentiale; die Meßbedingungen entsprechen denen, die in Kapitel 6.4 beschrieben wurden).

6.7 Versuche zur Darstellung von „Mixed-Valence“ Verbindungen der Bisferrocene 162 und 178 - 181

„Mixed Valence“-Verbindungen[113,142] sind mehrkernige metallorganische Verbindungen, bei denen die Metallzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen, wie z.B. **219**[113a,143] oder **220**.[113a]



219



220

„Mixed-Valence“-Verbindungen bewährten sich als Modellverbindungen für ein Studium von Elektronen-Transfer-Reaktionen[144] bei anorganischen, organischen und biologischen Oxidations- bzw. Reduktions-Prozessen sowie Synthesen elektrisch leitfähiger organischer Materialien. Die Eigenschaften von „Mixed-Valence“-Verbindungen werden durch die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Zentren unterschiedlicher Oxidationsstufen bestimmt. Nach theoretischen Modellvorstellungen von *Robin, Day* und *Hush*[145] werden daher „Mixed-Valence“-Verbindungen nach dem Grad der Delokalisation in drei Klassen eingeteilt.

Bei Verbindungen der ersten Klasse sind die Ladungen nahezu vollständig lokalisiert, und es besteht somit keine bzw. nur eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen den Metallzentren. Im Gegensatz dazu zeigen Verbindungen der dritten Klasse eine vollständige Ladungsmobilität. Eine Mittelstellung nehmen Verbindungen der zweiten Klasse ein, bei denen trotz einer gewissen Delokalisation der Ladungen die einzelnen Metallzentren jedoch den charakteristischen Eigenschaften der jeweiligen Wertigkeitsstufen entsprechen. Ferrocen-Derivate erwiesen sich als geeignete Modelle für Untersuchungen von „Mixed-Valence“-Verbindungen, da sie einfach oxidierbar sind. Daher war es naheliegend, in Analogie zur Darstellung der „Mixed-Valence“-

Verbindungen **219**[113a,143] und **220**[113a] auch eine partielle Oxidation der Verbindungen **162** und **178 - 181** mit Iod zu erproben.

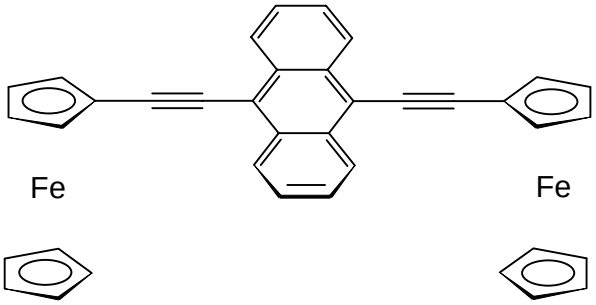
Beim Zusatz von Iod zu Lösungen der Bisferrocene **162** und **178 - 181** in Acetonitril bei 50 °C war sofort ein Farbumschlag der zunächst orangen bis roten Lösungen nach Tiefgrün zu beobachten. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischungen fielen schwarze, kristalline Substanzen aus, die sich jedoch an der Luft rasch aufhellten und nicht näher charakterisiert werden konnten. Lediglich bei der Umsetzung des Bis(ethinylferrocenyl)anthracens **180** mit einem Äquivalent Iod konnten grünschwarze Nadeln isoliert werden, bei denen es sich nach elementaranalytischen Untersuchungen tatsächlich um die gewünschte „Mixed-Valence“-Verbindung **221** handelt.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **221** sind nur sehr breite Signale zu beobachten, die auf die Bildung von paramagnetischen Eisen(III)-Ionen hinweisen. Das UV/Vis-Spektrum von **221** in Acetonitril weist neben Absorptionsbanden bei λ = 265, 290, 435 und 485 nm, die auch im Elektronenspektrum des Eduktes **180** zu finden sind, zusätzlich eine Bande bei λ = 361 nm auf, die dem I_3^--Ion zugeordnet werden kann.[146]

Im NIR-Bereich des Elektronenabsorptionsspektrums von **221** (ε = 1220; Abbildung 53) findet man darüber hinaus im Gegensatz zur Neutralverbindung **180** eine Bande bei λ = 740 nm. Dieser Übergang wird nach *Prins* und *Gray*[147] einem $^{2}E_{2g} \rightarrow {}^{2}E_{1u}$-Übergang innerhalb eines Ferrocenium-Kations zugeordnet, bei dem ein Elektron vom e_{1u}-Ligandenorbital in das nur teilweise besetzte e_{2g}-Orbital angeregt wird. Weiterhin erscheint im NIR-Bereich von **221**, wie bei den meisten Mixed-Valence-Verbindungen, eine breite Absorptionsbande bei λ = 1108 nm (ε = 1160; Abbildung 53 und Tabelle 25), die ebenfalls nicht im Spektrum der Neutralverbindung **180** zu finden ist.

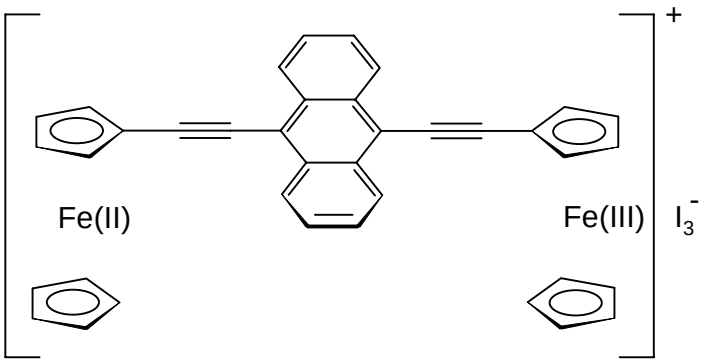
Diese Bande wird einem sogenannten Intervalence-Transfer (IT)-Übergang zugeschrieben und als photoinduzierter, intramolekularer Elektronenübergang gedeutet, bei dem ein schwingungsangeregtes Valenzisomeres (*) gemäß Gleichung (1) gebildet wird:[148]

$$[\text{Fe(II)-Fe(III)}] \xrightarrow{h\nu} [\text{Fe(III)-Fe(II)}]^* \qquad (1)$$



180

1 Äquiv. Iod



221

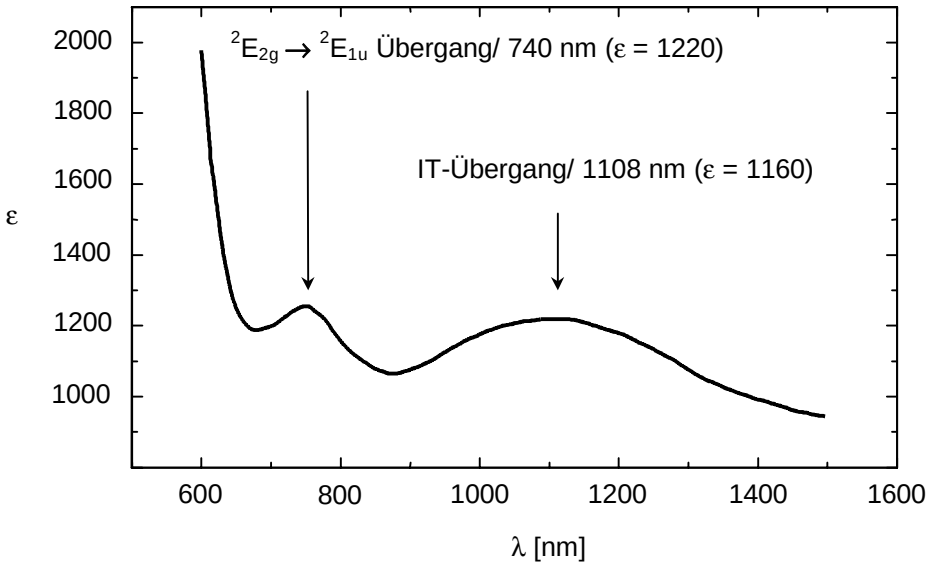


Abbildung 53: NIR-Spektrum von **221** in Acetonitril

Basierend auf dem *Hush*-Modell[145b,c] ist die Intensität der IT-Bande von der Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Grundzustand des Akzeptor-Molekülteilstücks anzutreffen, sowie vom Abstand r zwischen Akzeptor- und Donor-Molekülteilstück innerhalb der MV-Verbindung abhängig. Mit Hilfe dieser Beziehungen läßt sich die sog. „Wechselwirkungskonstante“ α, die als Größe zur Einordnung von Mixed-Valence-Verbindungen in die drei von *Hush*[*] definierten Klassen verwendet wird, nach Gleichung (2) abschätzen. Die „Wechselwirkungskonstante“ α stellt einen qualitativen Wert für das Ausmaß der Elektronen-Wechselwirkung zwischen Donor- und Akzeptorzentren innerhalb von „Mixed-Valence“-Verbindungen dar.

$$\alpha^2 \cong (4.5 \times 10^{-4})\, \varepsilon_{max}\, \Delta_{1/2} / \nu\, r^2 \qquad (2)$$

α = Wechselwirkungskonstante

ε_{max} = Extinktionskoeffizient des Maximums der IT-Bande (1160 $lmol^{-1}cm^{-1}$)

$\Delta_{1/2}$ = Halbwertsbreite der IT-Bande in Wellenzahlen (22727 cm^{-1})

ν = Frequenz der IT-Bande in Wellenzahlen (9025 cm^{-1})

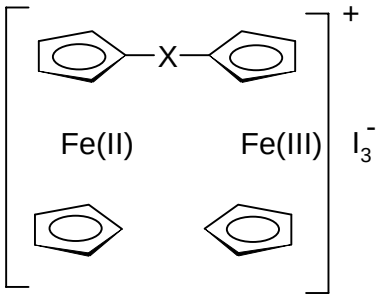
r = Abstand zwischen Donor und Akzeptor in Å

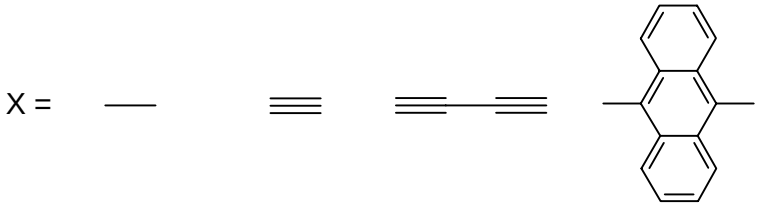
Unter Verwendung von Gleichung (2) und dem aus den Röntgenstrukturanalysen von **180** bzw. **195** ermittelten mittleren Abstand zwischen den beiden Eisenzentren von r = 1348 pm kann für Verbindung **221** eine Wechselwirkungskonstante von **α = 0.082** berechnet werden. Danach läßt sich die „Mixed-Valence“-Verbindung **221** in Übereinstimmung mit den cyclovoltammetrischen Untersuchungsergebnissen in die zweite Klasse einstufen, bei der eine begrenzte Elektronenwechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren vorhanden ist.

In Tabelle 25 sind die Banden des Monokations **221** im NIR-Spektrum mit den entsprechenden Werten der literaturbekannten „Mixed-Valence“-Verbindungen des Bisferrocens **222**[113a], Bisferrocenylacetylens **219**[113a] und Bisferrocenylbutadiins **223**[113a] zusammengestellt. Ein Vergleich der Daten zeigt, daß sich die Lage der längstwelligen Bande anscheinend mit zunehmendem Abstand der beiden Eisenzentren voneinander zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Nach *Motayama et al.*[143] ist dies ein

[*] $\alpha \approx 0$: Klasse 1; $0.707 > \alpha > 0$: Klasse 2; $\alpha > 0.707$: Klasse 3[142a]

Indiz für eine abnehmende Elektronenwechselwirkung zwischen den beiden Redoxzentren.





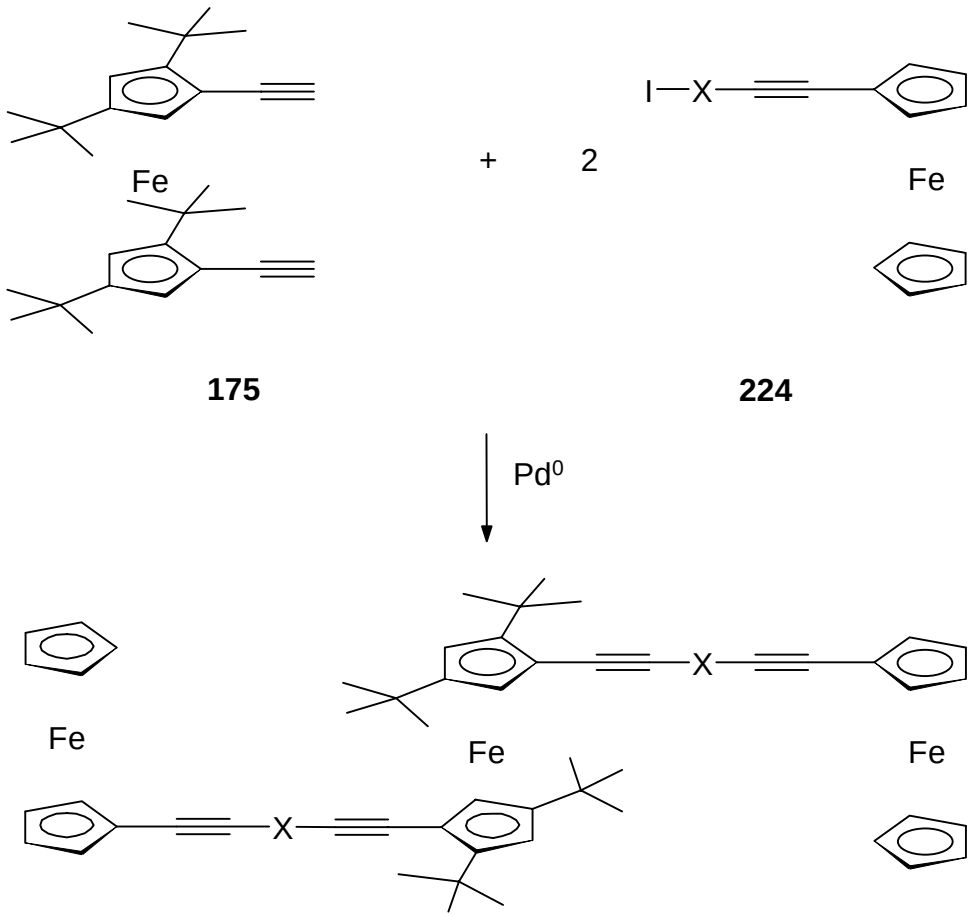
222 **219** **223** **221**

Verbindung	λ_{max} [nm]
222[a]	1800
219[b]	1560
223[b]	1180
221[a]	1108

Tabelle 25: Lage der längstwelligen NIR-Banden der Monokationen **219** und **221 - 223** ([a] in Acetonitril; [b] in Dichlormethan).

6.8 Darstellung und Eigenschaften des Trisferrocens 227

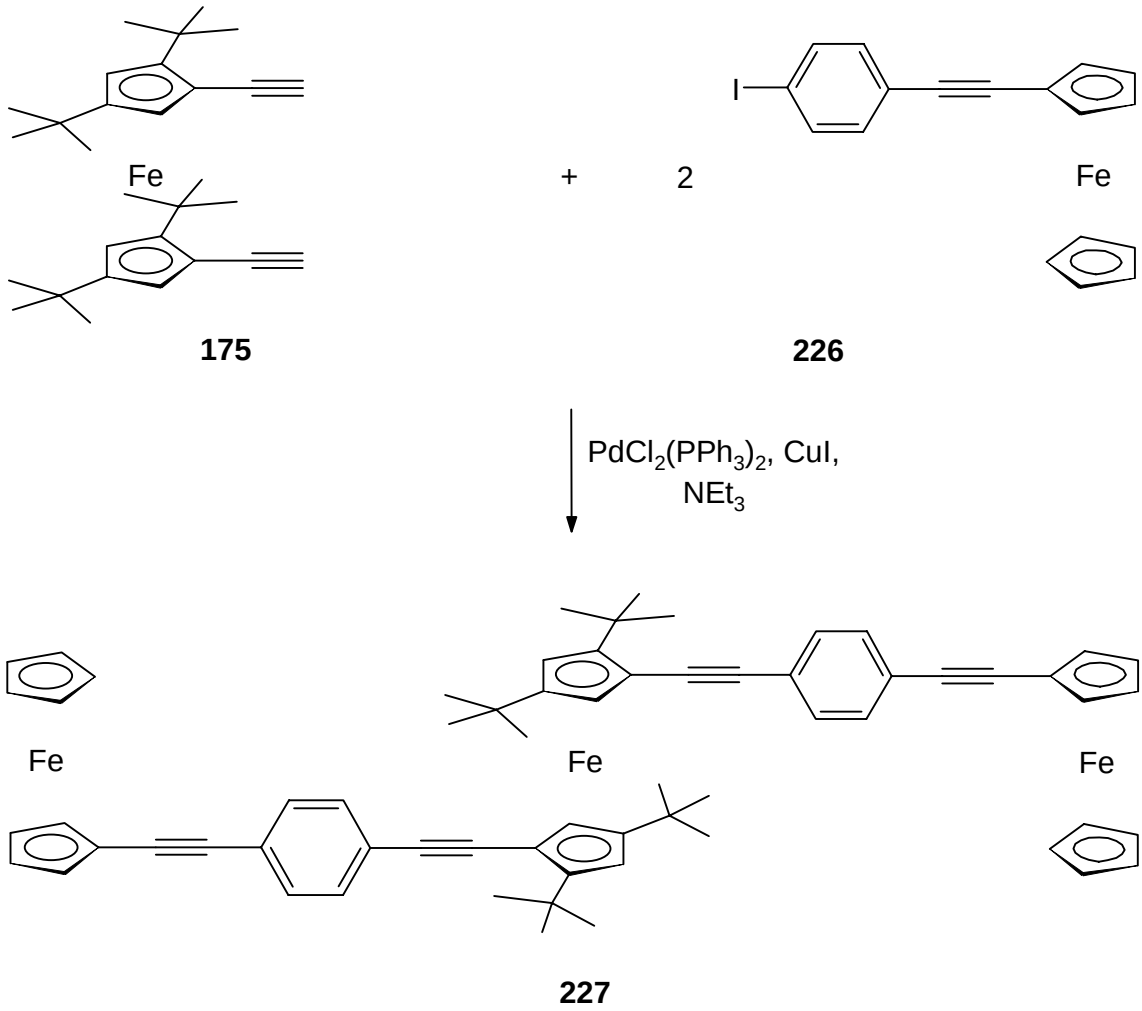
Nachdem die Bisferrocene **162**, **178** - **181** und **195** erfolgreich synthetisiert und deren Redoxverhalten studiert werden konnte, war es von Interesse, auch ethinylaryl-verbrückte Ferrocensysteme mit mehr als zwei Eisenzentren darzustellen und auf ihre Redoxeigenschaften hin zu untersuchen. Zu diesem Zwecke sollten ausgehend vom 1,1'-Diethinylferrocen **175** durch *Sonogashira*-Kupplung[50] mit Iodarylferrocenyl-acetylenen **224** Trisferrocene des Typs **225** erhältlich sein.



225

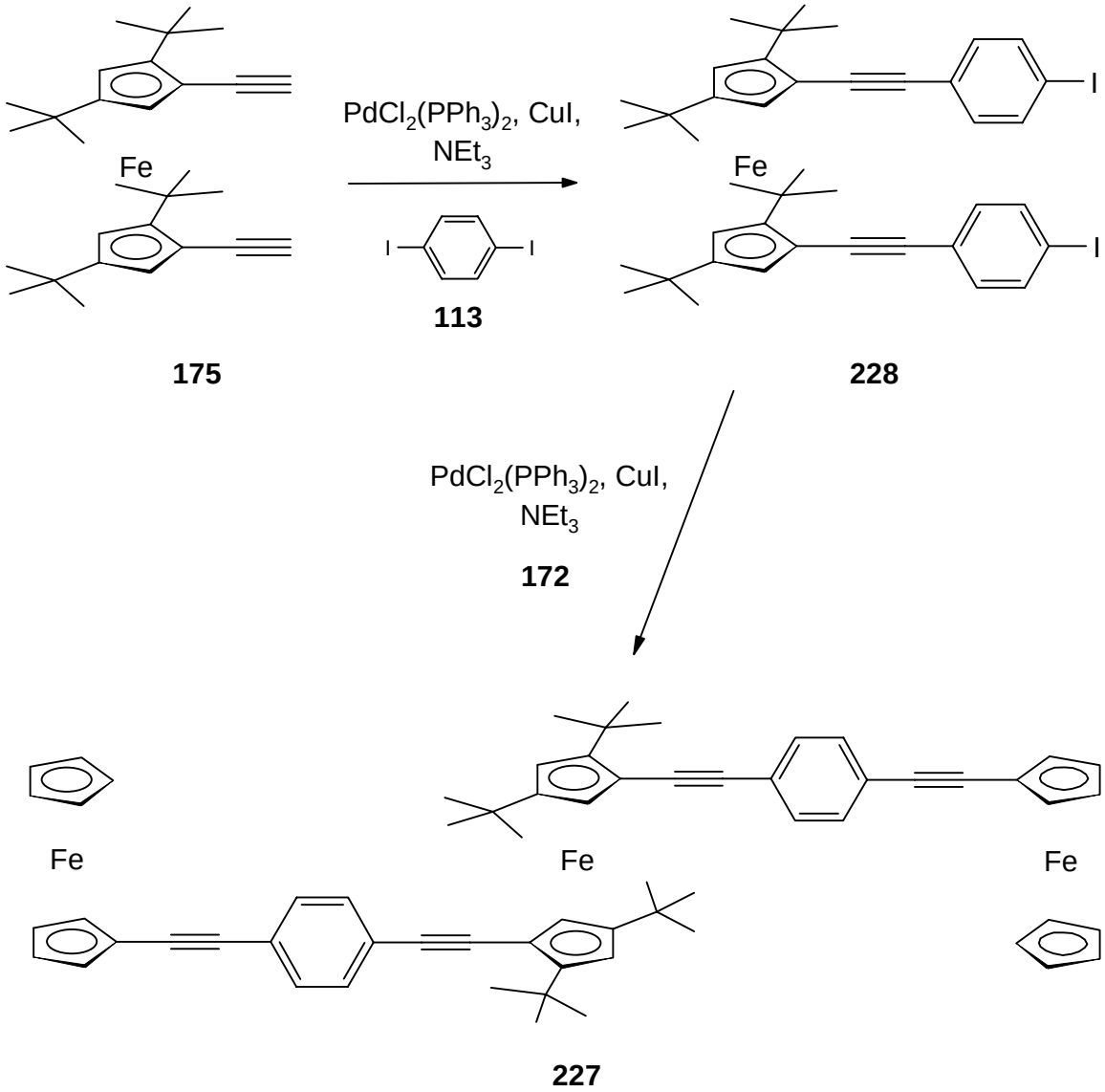
X = Aromat

Um dies zu überprüfen, wurde in Zusammenarbeit mit *Schaudt*[149] zunächst das Diethinylferrocen **175** mit dem gut zugänglichen 4-[(Ferrocen-1-yl)ethinyl]-1-iodbenzol (**226**)[150] umgesetzt.



Erwartungsgemäß lieferte die Kupplungsreaktion nach chromatographischer Aufarbeitung und Umkristallisieren das neuartige Trisferrocen **227** als dunkelrote Kristalle, die sich ab 250 °C zersetzen, in einer Ausbeute von 26%. Die Struktur des Metallkomplexes **227** konnte durch die üblichen spektroskopischen Methoden sowie eine Elementaranalyse gesichert werden.

Einen weiteren Zugang zum Trisferrocen **227** konnte ausgehend vom Diethinylferrrocen **228**, welches durch Kreuzkupplung des 2,2',4,4'-Tetra-*tert*-butyl- **64**
1,1'-diethinylferrocens (**175**) mit zwei Äquivalenten 1,4-Diiodbenzol (**113**) in einer Ausbeute von 54% als rote Kristalle vom Schmelzpunkt 171 - 173 °C analysenrein
erhalten wurde, erschlossen werden. Die anschließende Kupplung von **228** mit **65**
Ethinylferrocen (**172**) lieferte den Komplex **227** in einer deutlich besseren Ausbeute von bis zu 86%.



Zwei breite Singuletts für die Signale der *tert*-Butylgruppen im ^{1}H-NMR-Spektrum des Trisferrocens **227** weisen wie auch im Spektrum des Diethinylferrocens **175** auf eine bei Raumtemperatur eingeschränkte Rotation der beiden Fünfring-Decks um die Eisen-Cyclopentadienid-Bindung hin. Dieser temperaturabhängige, dynamische Effekt verstärkt sich bei Abkühlung der Probe und führt bei 0°C zu einer Aufspaltung der beiden Signale in vier Singuletts (Abbildung 54). Mit Hilfe DNMR-spektroskopischer Untersuchungen läßt sich die Energiebarriere $\Delta G^*_{273\text{-}293K}$ der Ringrotation im Trisferrocen **227** zu $\Delta G^*_{273\text{-}293K} = 60.7 \pm 1.1$ kJ/mol[151] bestimmen und ist damit aufgrund der raumfüllenden terminalen Ferrocen-Substituenten erwartungsgemäß höher als beim Diethinylferrocen **175** ($\Delta G^*_{273\text{-}293K} = 58.8 \pm 2.2$ kJ/mol[118,151]) und beim Tetra-*tert*-butyl-ferrocen **229** ($\Delta G^*_{273\text{-}293K} = 54.8$ kJ/mol[152]) (Abbildung 55).[153]

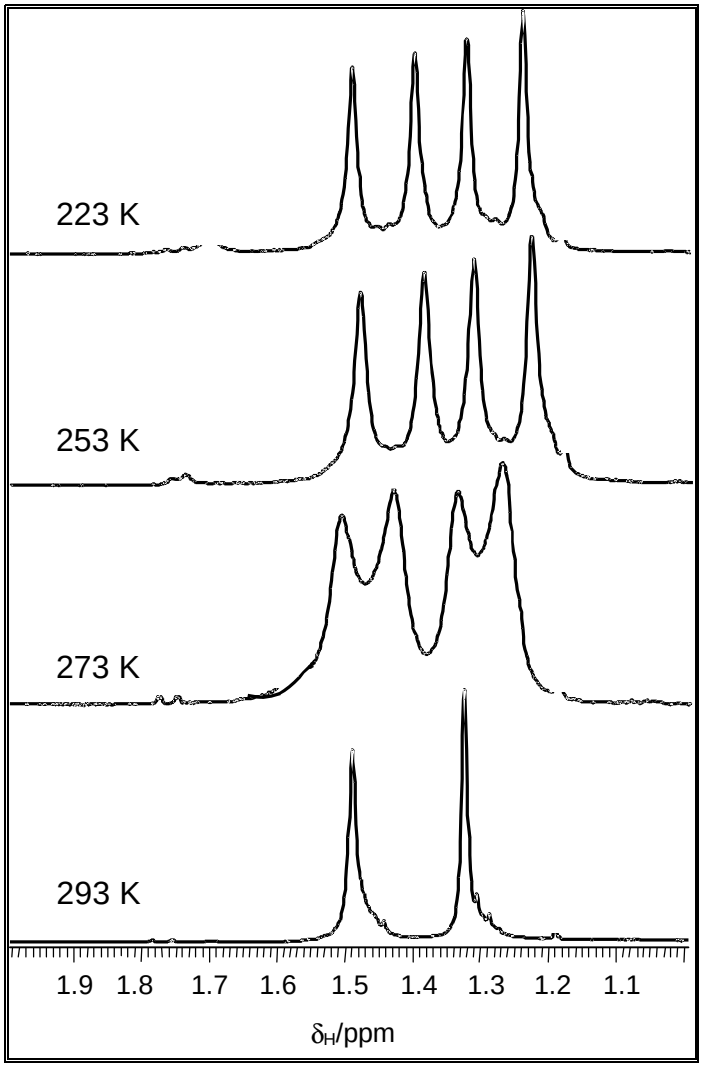


Abbildung 54: Ausschnitt aus dem temperaturabhängigen 300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des Trisferrocens **227** in $CDCl_3$.

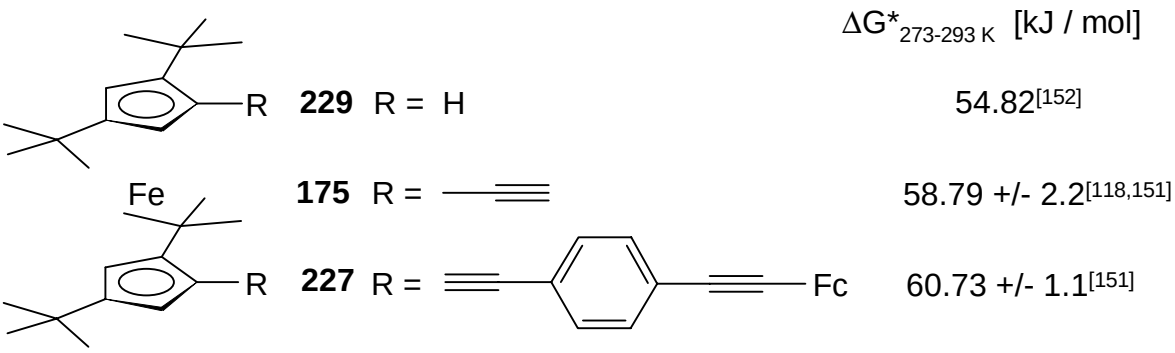


Abbildung 55: DNMR-spektroskopisch ermittelte Energiebarrieren der Ringrotation $\Delta G^*_{273\text{-}293K}$ der Ferrocene **175**, **227** und **229** in Lösung.

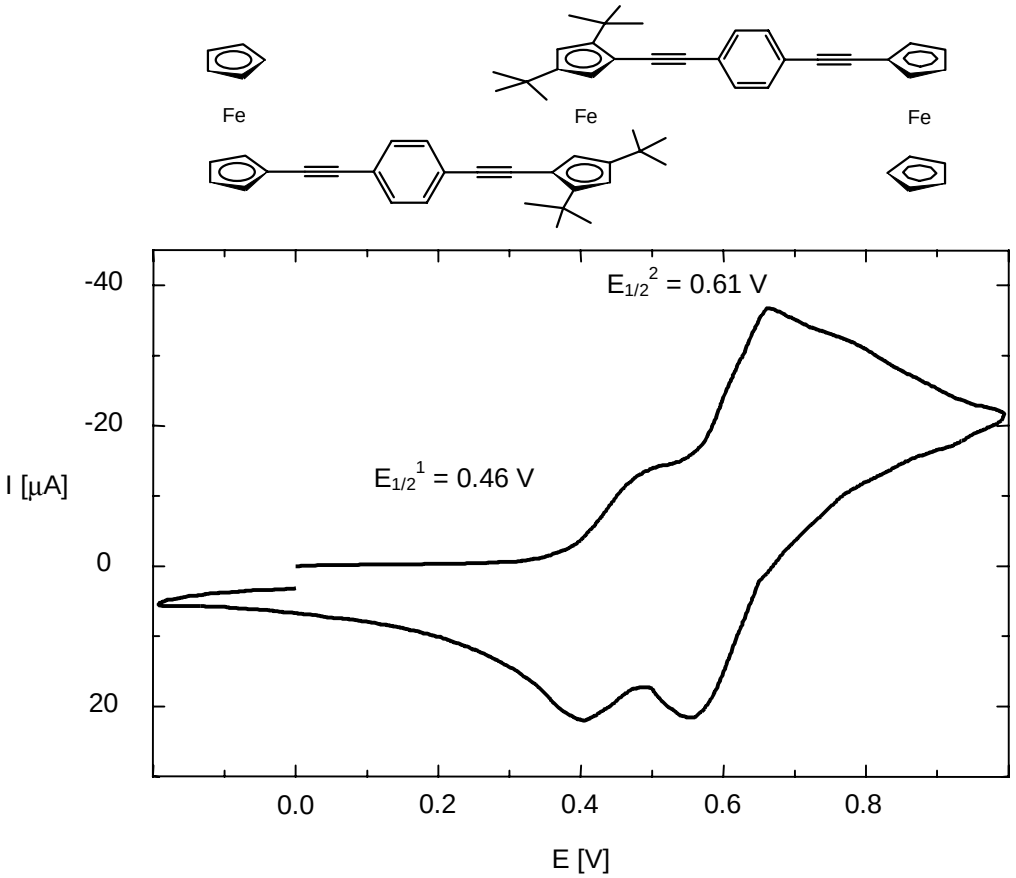


Abbildung 56: Cyclovoltammogramm des Trisferrocens **227** (in CH_2Cl_2 bei -20 °C mit *n*-Bu_4NPF_6 (0.1 M) als Leitsalz gemessen und gegen Cobaltocenium/Cobaltocen ($E_{Ox.}$ = 1.07 V vs. SCE) geeicht; die Vorschubgeschwindigkeit betrug 100 mV/s; Arbeitselektrode: Pt-Knopf; Referenzelektrode: Pt-Draht.

Das Cyclovoltammogramm des Trisferrocens **227** (Abbildung 56) weist zwei reversible Halbstufenpotentiale bei $E_{1/2}^1$ = 0.46 V und $E_{1/2}^2$ = 0.61 V im Verhältnis 1:2 auf und spiegelt damit das Redoxverhalten der unterschiedlich substituierten Ferroceneinheiten wieder. Anhand der Intensitätsverhältnisse läßt sich der Oxidationsschritt bei $E_{1/2}^1$ = 0.46 V dem zentralen, hexasubstituierten Ferrocenteilstück zuordnen, während anschließend bei $E_{1/2}^2$ = 0.61 V die zwei terminalen Ethinylferrocensysteme oxidiert werden. Im letzteren Falle handelt es sich wie bei den Bisferrocenen **162** und **178 - 181** um zwei sich überlagernde Einelektronenprozesse, wie aus den Differenzen des anodischen und kathodischen Spitzenpotentials (100 mV) zu erkennen ist.[129]

Um sicherzustellen, daß die zentrale Ferroceneinheit des Trisferrocens **227**, die formal einem doppelt terminal substituierten 2,2‘,4,4‘-Tetra-*tert*-butyl-1,1-diethinylferrocen (**175**) entspricht, zunächst oxidiert wird, wurde auch ein Cyclovoltammogramm des Diethinylferrocens **175** aufgenommen (Abbildung 57).

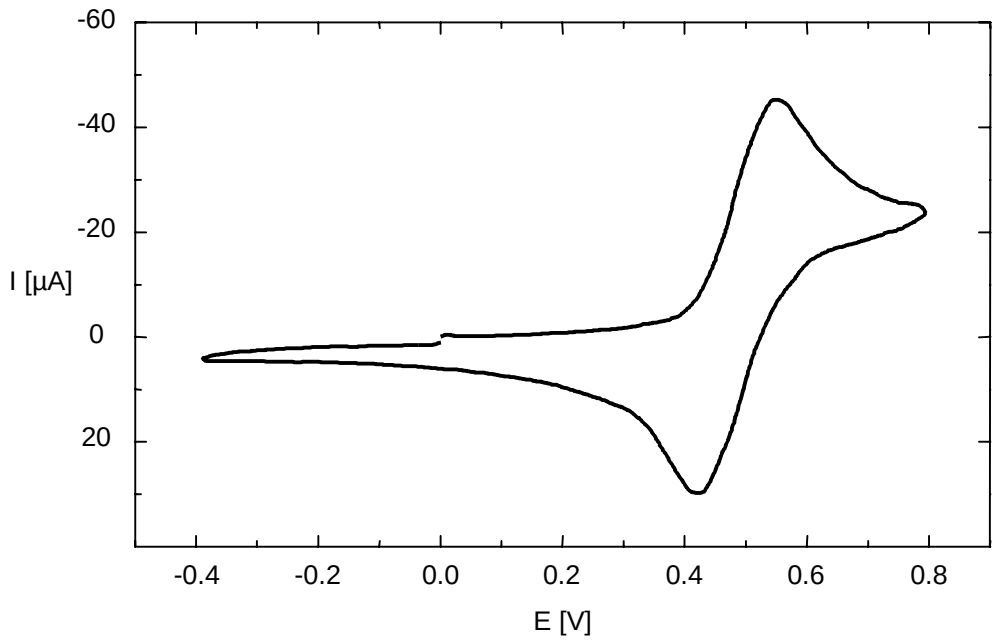
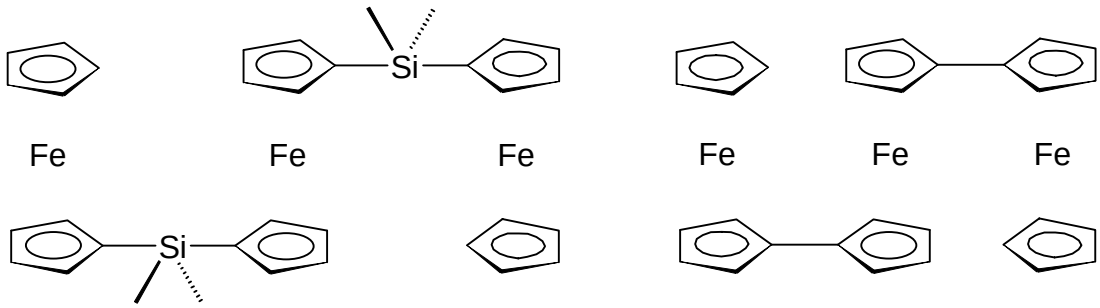


Abbildung 57: Cyclovoltammogramm des Diethinylferrocens **175** (in CH_2Cl_2 bei 22 °C mit *n*-Bu_4NPF_6 (0.1 M) als Leitsalz gemessen und gegen Ferrocenium/Ferrocen ($E_{Ox.}$ = 0.34 V vs. SCE) geeicht; die Vorschubgeschwindigkeit betrug 100 mV/s; Arbeitselektrode: Pt-Knopf; Referenzelektrode: Pt-Draht.

Bei diesem liegt das Oxidationspotential mit $E_{Ox.}$ = 0.49 V aufgrund des negativen induktiven Effektes der Ethinylfunktionen erwartungsgemäß höher als das des 1,1‘,3,3‘-Tetra-*tert*-butylferrocens (**229**) mit $E_{Ox.}$ = 0.12 V.[154] Der Betrag, um den sich das Oxidationspotential des 1,1‘,3,3‘-Tetra-*tert*-butylferrocens (**229**) dabei durch Einführung einer Ethinylfunktion durchschnittlich erhöht, beträgt mit ca. 0.19 V fast genau dem Wert, um den sich auch das Oxidationspotential des Ethinylferrocens (**172**) ($E_{Ox.}$ = 0.52 V[113a]) gegenüber dem des Ferrocens (**22**) ($E_{Ox.}$ = 0.34 V[127]) erhöht. Das Oxidationspotential des 1,1‘-Diethinylferrocens **175** ist wie vermutet, annähernd identisch mit dem Wert, der für die Oxidation der zentralen Ferroceneinheit des Trisferrocens **227** gefunden wurde.

Das Redoxverhalten des Trisferrocens **227** gleicht somit demjenigen, welches *Rulkens et al.*[155] beim Trisferrocen **230** beobachten konnten und zeigt, daß zwischen den drei Ferrocenzentren nur eine geringe elektronische Wechselwirkung besteht, wie dies auch beim Bisferrocen **162** (Kapitel 6.4) beobachtet wurde. Deshalb unterscheidet sich das Redoxverhalten auch deutlich von dem des Terferrocens **231**, das aufgrund einer intensiven Wechselwirkung zwischen den drei Ferroceneinheiten im Cyclovotammogramm drei separierte Halbstufenpotentiale im Verhältnis 1:1:1 aufweist.[156]



230 **231**

Interessanterweise liegt das Oxidationspotential der beiden äußeren Ferroceneinheiten im Trisferrocen **227** mit $E_{1/2}^{2} = 0.61$ V deutlich höher als beim Bisferrocen **162** ($E_{1/2} = 0.45$ V). Dies deutet darauf hin, daß die äußeren Ferrocenteilstücke das zentrale, oxidierte Ferrocenyl-Kation durch einen Donoreffekt stabilisieren, wodurch deren Oxidation selbst erschwert wird.

6.9 *Eglington*-Kupplung des 1,1'-Diethinylferrocens 175

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der verbrückten Bisferrocene zeigen, daß die Kommunikationsfähigkeit zwischen zwei durch Bisethinylaryl-π-Systeme verbrückte Ferroceneinheiten stark herabgesetzt wird und damit eine für organische Leiter erforderliche ausgeprägte Elektronendelokalisation deutlich eingeschränkt ist. Im Gegensatz dazu dürfte sich das butadiinylen-verbrückte Polyferrocen **234** durch eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren auszeichnen. Letzteres sollte durch oxidative Kupplung des

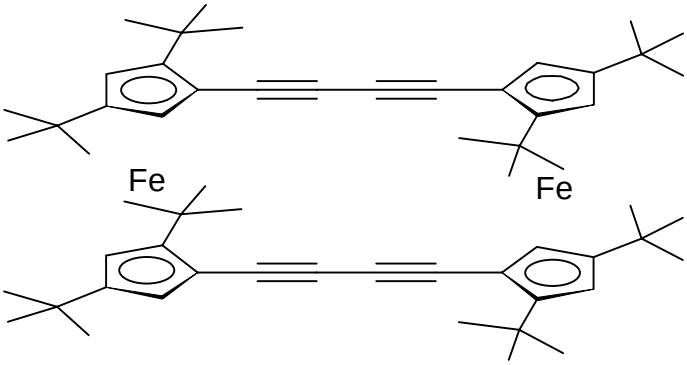
Diethinylferrocens **175** zugänglich sein. Daneben könnten dabei auch cyclische, butadiinylen-verbrückte Ferrocenophane wie z.B. **232** bzw. **233**[157] gebildet werden, denen gleichfalls für Untersuchungen von Wechselwirkungsphänomenen in verbrückten Oligoferrocenen sowie aufgrund ihrer käfigartigen, eventuell zur Einlagerung von Fremdmolekülen geeigneten Struktur in der „Host-Guest"-Komplexchemie Interesse zukommt.

Zur Erprobung des Synthesekonzepts wurde zu einer siedenden Suspension von Kupfer(II)-acetat in Pyridin (*Eglington*-Bedingungen[28,70]) eine Lösung des Diethinylferrocens **175** getropft. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte, daß erwartungsgemäß eine schnelle Umsetzung des Eduktes **175** unter Bildung eines hellroten und eines orangeroten Produktes erfolgte. Anschließende chromatographische Aufarbeitung lieferte aus der vorlaufenden hellroten Zone himbeerrote, stäbchenförmige Kristalle, die bis 230 °C keinerlei Zersetzungstendenz aufweisen.[158] Durch spektroskopische Untersuchungen und Elementaranalyse konnten diese als das 6,8,10,12,20,22,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]-ferrocenophan-1,3,15,17-tetrain (**232**) identifiziert werden. Durch Optimierung der Versuchsbedingungen ließ sich die Ausbeute an **232** auf 24% d. Th. steigern.

Bei dem zweiten, orangeroten Produkt handelt es sich nach der Elementaranalyse sowie MS-, IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen um ein Gemisch der offenkettigen und geschlossenen Oligomere **233** bzw. **234** (n = 0 - 4).[159] Darüber hinaus konnte bei der Chromatographie mit Ether eine weitere rote Zone erhalten werden, die tiefdunkelrote, glasige Kristalle lieferte, deren Charakterisierung mittels der üblichen spektroskopischen Methoden zunächst nicht gelang, sondern vielmehr auf das Vorliegen eines komplexen Polymergemisches hinwies. Ein in Zusammenarbeit mit *Gleiter* und *Gross* aufgenommenes MALDI-TOF-Massenspektrum zeigte, daß auch dieses aus einem Gemisch der oligomeren Ferrocene **233** bzw. **234** besteht. Wie Abbildung 58 zu entnehmen ist, kann man aus dem MALDI-TOF-Massenspektrum die korrekten Molekularpeaks für die Oligomeren **233** bzw. **234** bis zu einer Kettenlänge von 20 Ferroceneinheiten (M_R = 9193, n = 18) identifizieren. Die geringfügigen Abweichungen von den anhand der Summenformel berechneten Molekularmassen und den tatsächlich experimentell ermittelten Werten sind dabei auf systembedingte Meßungenauigkeiten[159] sowie Isotopeneffekte zurückzuführen.

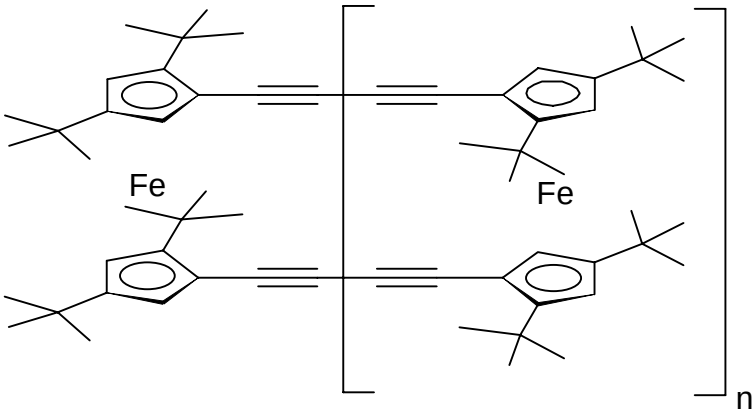
175

$\downarrow$ $Cu(OAc)_2$, Pyridin



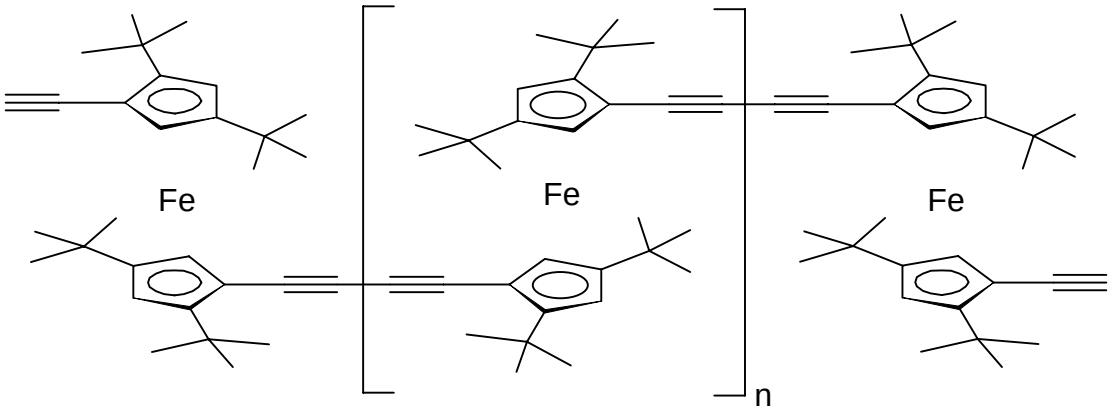
232

+



233

+



234: n = 2 - 18

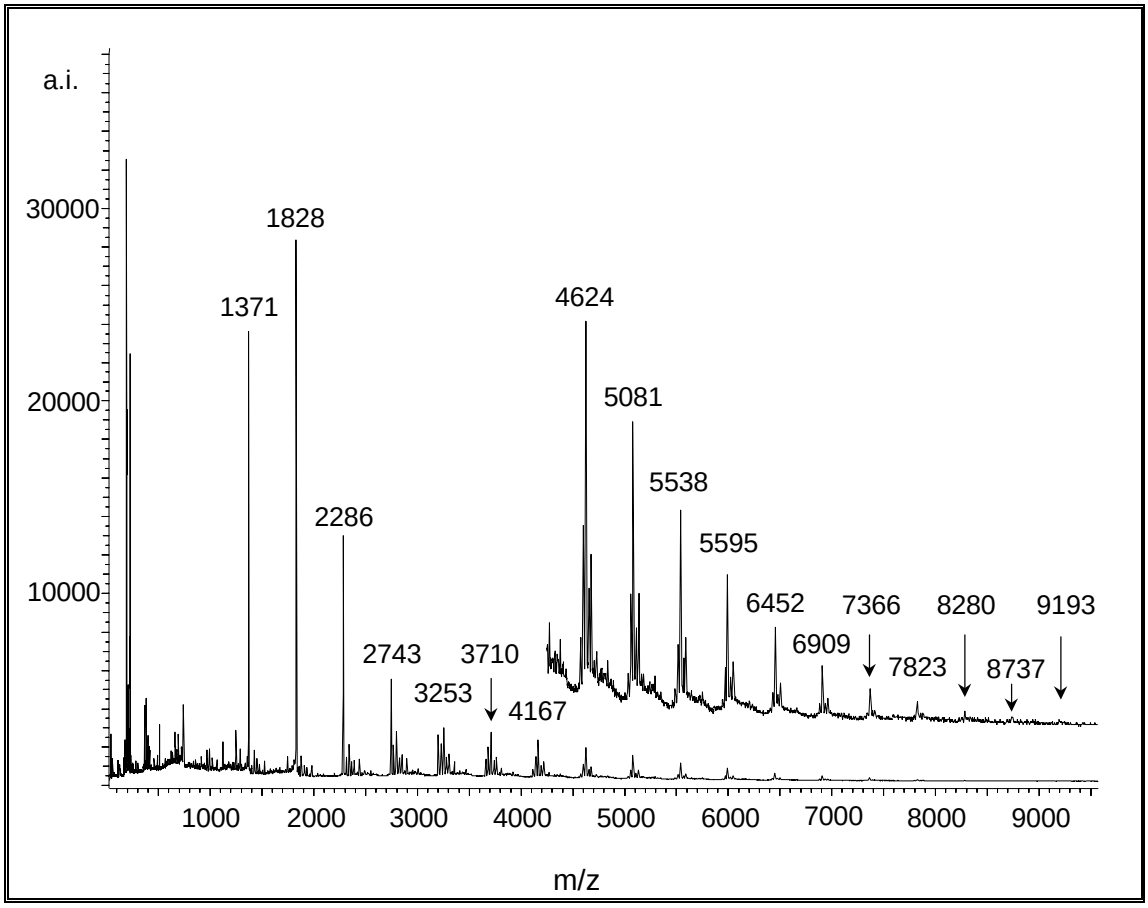


Abbildung 58: MALDI-TOF-Massenspektrum des Polymergemisches **233** bzw. **234**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum des neuartigen Ferrocenophans **232** besteht aus nur vier Signalen und deutet so auf das Vorliegen einer hochsymmetrischen Struktur hin. Die Signale der Ringprotonen sind verbreitert und weisen damit auf ein mögliches dynamisches Gleichgewicht hin.[160] Da jedoch auch beim Abkühlen der Probe auf -50 °C keine Veränderung der Signalform beobachtet werden, ist zu vermuten, daß die Energiebarriere eines eventuellen dynamischen Prozesses recht niedrig liegt.[160] Interessanterweise weist das IR-Spektrum des Ferrocenophans **232** trotz der vermuteten symmetrischen Struktur zwei schwache acetylenische Streckschwingungsbanden bei $\tilde{\nu}$ = 2196 und 2134 cm^{-1} auf, die auf eine geringfügige Deformation der linearen Butadiin-Bindungssysteme schließen lassen. Die Butadiin-Teilstücke des Ferrocenophans **232** bewirken im UV/Vis-Spektrum eine für konjugierte Polyine charakteristische intensive UV-Bande[78,161] bei λ = 232 nm (ε = 105000). Die langwellige Ferrocenbande des Diethinylferrocens **175** bei λ = 470 nm ist im

Ferrocenophan **232** nach $\lambda = 492$ nm bathochrom verschoben und läßt damit auf eine intensivere π-Delokalisation schließen (Abbildung 59).

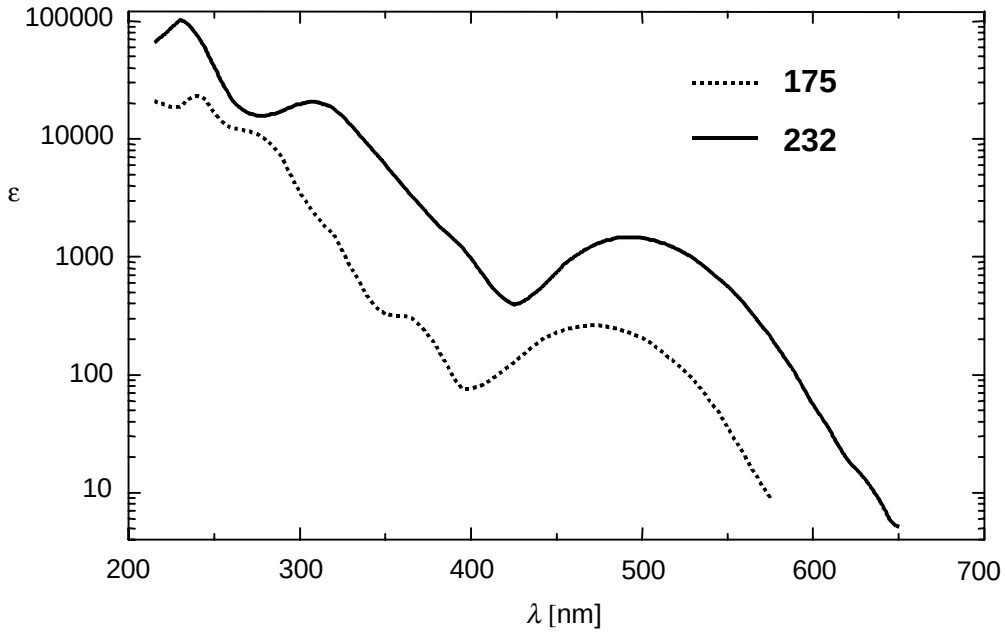
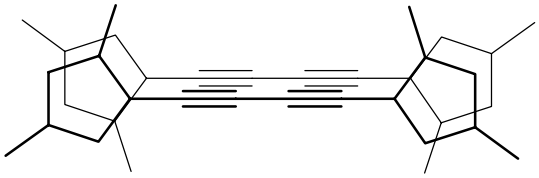


Abbildung 59: UV/Vis-Spektren des Diethinylferrocens **175** und Ferrocenophans **232** in *n*-Hexan.

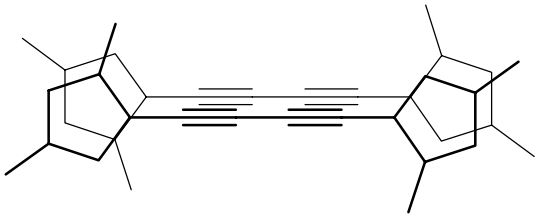
Die spektroskopischen Daten erlauben keine Entscheidung zwischen den vier in Abbildung 60 dargestellten möglichen Konfigurationsisomeren des Ferrocenophans **232**. Auszuschließen waren jedoch aufgrund der *syn*-Konformation[162] des Eduktes **175** die Isomeren **232c** und **232d**. Um zwischen den verbleibenden Strukturen **232a** und **232b** unterscheiden zu können, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.[163] Geeignete Einkristalle konnten aus einer gesättigten *n*-Pentan-Lösung von **232** durch langsame Verdampfungskristallisation erhalten werden. Die Struktur des Ferrocenophans **232** ist in den Abbildungen 61 und 62 dargestellt.

232a

232b



232c



232d

Abbildung 60: Mögliche Konfigurationen des Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains **232**[1].

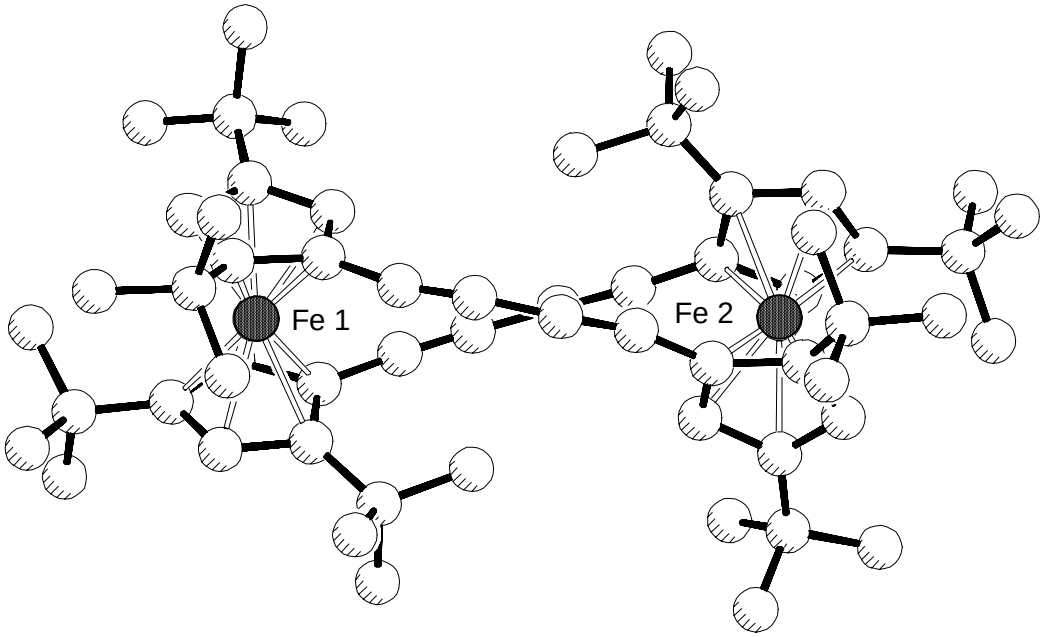


Abbildung 61: Kristallstruktur des 6,8,11,13,19,21,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains (**232**).

[1] Anmerkung: Blickwinkel von oben auf Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrain **232**
—— ≡ *tert*-Butylgruppen.

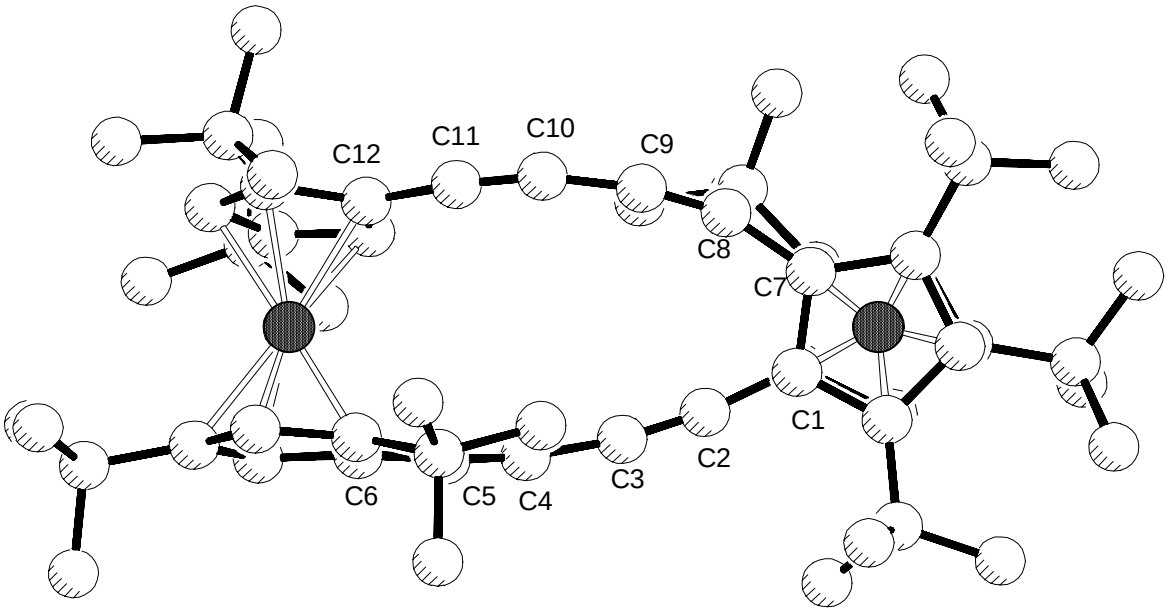


Abbildung 62: Kristallstruktur des 6,8,11,13,19,21,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains (**232**). Die Numerierung der Atome entspricht nicht der Nomenklatur. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C1-C2 143.1(5), C2-C3 120.5(5), C3-C4 136.2(6), C4-C5 120.5(5), C5-C6 142.4(5), C7-C8 141.7(5), C8-C9 120.0(5), C9-C10 137.6(6), C10-C11 119.8(5), C11-C12 142.5(6). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-C2-C3 162.6(4), C2-C3-C4 165.8(4), C3-C4-C5 165.0(4), C4-C5-C6 161.1(4), C7-C8-C9 169.8(4), C8-C9-C10 167.9(4), C9-C10-C11 168.6(4), C10-C11-C12 171.7(4).

Das Ferrocenophan kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und weist 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle auf. Die *tert*-Butylgruppen innerhalb der beiden Ferroceneinheiten sind wie erwartet in *syn*-Position, gemäß der Struktur **232b**, (Abbildung 60) angeordnet. Durch die gegenseitige sterische Behinderung der *tert*-Butylgruppen befinden sich die beiden Cyclopentadienyl-Decks in einer *staggered*-Anordnung. Der durch diese Anordnung der beiden Ethinylfunktionen für die Cyclisierung ungünstig aufgespannte Winkel von ca. 45° wird durch stark vom 180°-Idealwinkel abweichenden Bindungswinkel innerhalb der beiden Butadiinbrücken mit Werten zwischen 161.1 - 171.7° kompensiert. Infolgedessen befinden sich beide Ferrocenteilstücke in einem Winkel von ca. 82° gegeneinander verdreht und stehen somit annähernd orthogonal zueinander, ähnlich wie es auch beim Bis(ethinylferrocenyl)anthracen **195** der Fall ist. Auch die Cyclopentadienyl-Ebenen weichen um ca. 7.5° von einer parallelen Anordnung ab. Die Bindungswinkel der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen liegen im Bereich von 119.8(5) - 120.5(5) pm und stimmen mit den entsprechenden Längen in den Bisferrocenen **168**[112b], **180** und **182**[121a] annähernd überein. Die Eisen-Cyclopentadienyl-Abstände liegen zwischen

203.0(4) pm und 211.6(3) pm und sind mit einer durchschnittlichen Länge von 208 pm größer als im Ferrocen (**22**) (205 pm[125]) und im 1,1‘,3,3‘-Tetra-*tert*-butylferrocen (**229**) (204-206 pm[164])*. Der Abstand zwischen den beiden Eisenatomen im Ferrocenophan **232** beträgt 802.5(5) pm.

Die Molekülanordnung des Ferrocenophans **232** innerhalb der Elementarzelle ist in Abbildung 63 wiedergegeben. Die entlang der y-Achse hintereinander liegenden Ferrocenophane **232** bilden dabei interessanterweise röhrenartige Hohlräume aus, die möglicherweise dazu geeignet sind, Fremdmoleküle aufzunehmen oder Ionen durchzuleiten. Ähnliche röhrenartigen Strukturen werden auch als strukturelle Voraussetzung für keramische Supraleiter postuliert.[166]

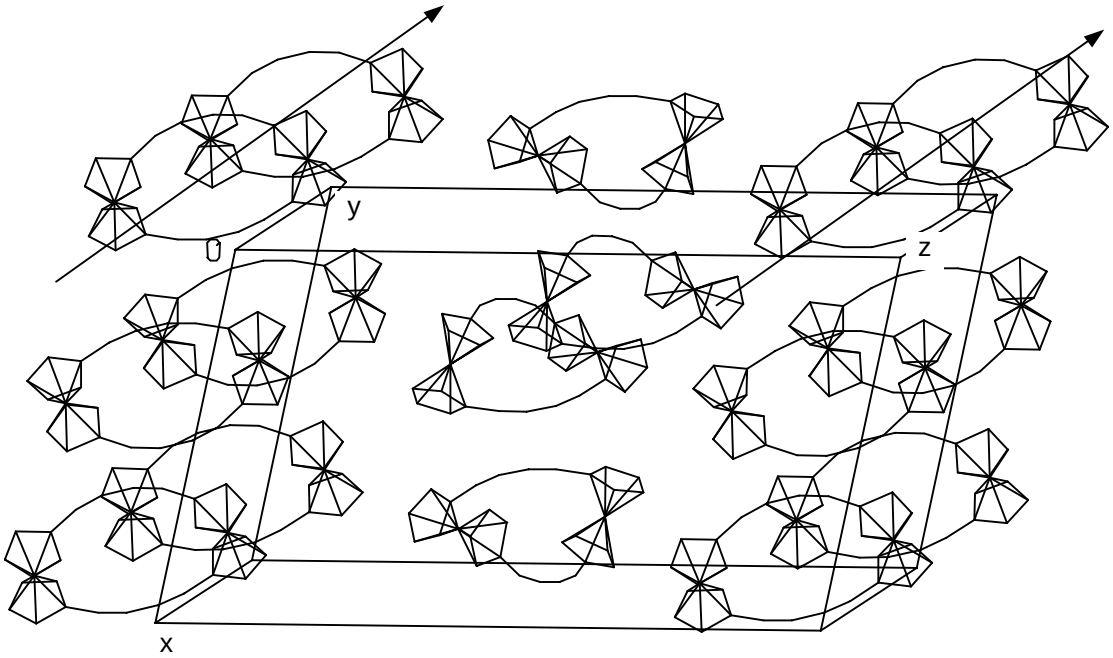


Abbildung 63: Anordnung der Moleküle des 6,8,11,13,19,21,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains (**232**) innerhalb der Elementarzelle.

Um zu prüfen, ob und in welchem Ausmaß im Ferrocenophan **232** entlang der Butadiinbrücken eine Elektronenwechselwirkung zwischen den verschiedenen Eisenzentren existiert, wurde in Zusammenarbeit mit *Friedrich* ein Cyclovoltammogramm (Abbildung 64) aufgenommen.

* Der Abstand ist jedoch beinahe identisch mit den von *Okuda et al.* beim 1,1‘,2,2‘,4,4‘-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen gefundenen Eisen-Cyclopentadienyl-Kohlenstoff-abständen, die zwischen 205.0 pm und 211.3 pm liegen[165].

Dieses weist zwei reversible Halbstufenpotentiale bei $E_{1/2}^{1} = 0.35$ V und $E_{1/2}^{2} = 0.60$ V auf. Die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen ist mit $\Delta E = 0.25$ V ungefähr doppelt so groß wie der von *Cowan et. al.* für das „offene“ Bisferrocenylbutadiin **168** gefundene Wert von $\Delta E = 0.1$ V.[113a] Dies bestätigt Beobachtungen, wonach sich beim Übergang von „offenen“ Bisferrocen-Strukturen zu „geschlossenen“ Ferrocenophanen die Differenzen zwischen den Halbstufenpotentialen etwa verdoppeln. In Tabelle 26 sind Halbstufenpotentiale der bislang untersuchten Bisferrocene und Ferrocenophane zusammengefaßt.

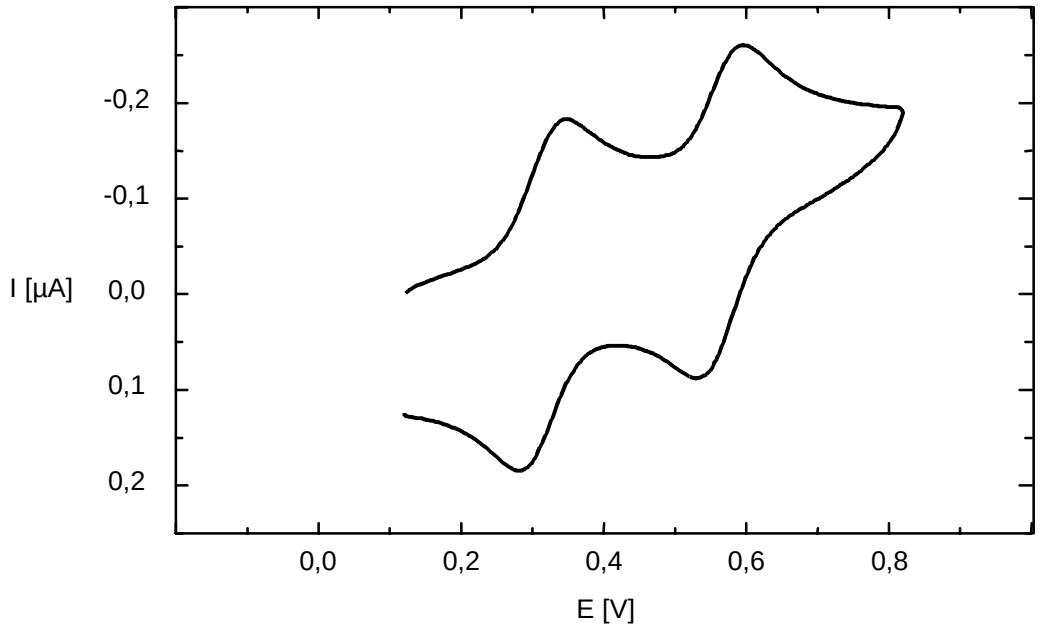
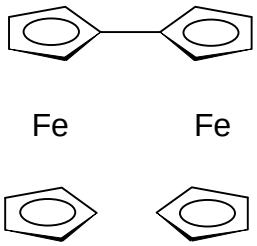


Abbildung 64: Cyclovoltammogramm des 6,8,10,12,20,22,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains (**232**) (in CH_2Cl_2 bei -20 °C mit *n*-Bu_4NPF_6 (0.1 M) als Leitsalz gemessen und gegen Cobaltocenium/Cobaltocen ($E_{Ox.}$ = 1.07 V vs. SCE) geeicht; die Vorschubgeschwindigkeit betrug 100 mV/s; Arbeitselektrode: Pt-Knopf; Referenzelektrode: Pt-Draht.

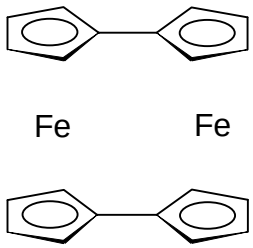
Das im Vergleich zu den (ethinylen)verbrückten Bisferrocenen **166** - **168** und dem Ferrocenophan **170** niedrigere Oxidationspotential des Ferrocenophans **232** läßt sich auf den induktiven Donoreffekt der *tert*-Butylgruppen zurückführen.[141] Eine “through space“-Wechselwirkung kann im Ferrocenophan **232** aufgrund des großen Abstands der Eisenzentren von 802.5 pm mit Sicherheit ausgeschlossen werden.



166

$E_1^{1/2}$ = 0.44 V $E_2^{1/2}$ = 0.79 V

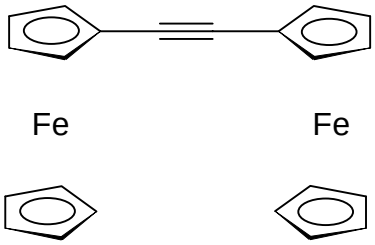
ΔE = 0.35 V[113a]



169

$E_1^{1/2}$ = 0.27 V $E_2^{1/2}$ = 0.86 V

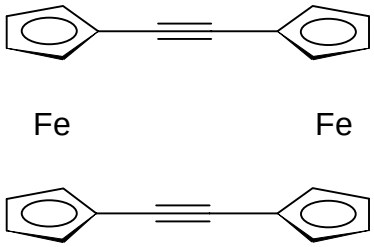
ΔE =0.59 V[113a]



167

$E_1^{1/2}$ = 0.63 V $E_2^{1/2}$ = 0.76 V

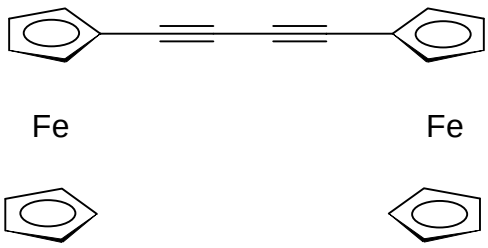
ΔE = 0.13 V[113a]



170

$E_1^{1/2}$ = 0.62 V $E_2^{1/2}$ = 0.98 V

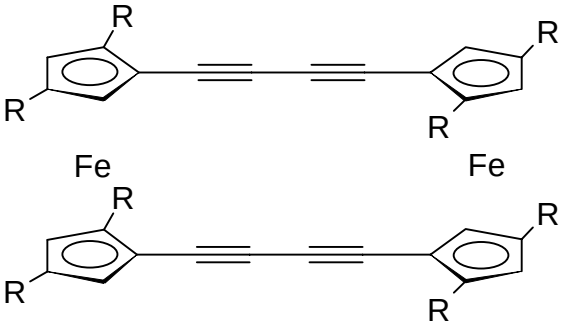
ΔE = 0.36 V[113a]



168

$E_1^{1/2}$ = 0.58 V $E_2^{1/2}$ = 0.68 V

ΔE = 0.10 V[113a]



R = *tert*-Butyl; **232**

$E_1^{1/2}$ =0.35 V $E_2^{1/2}$ = 0.60 V

ΔE = 0.25 V

Tabelle 26: Halbstufenpotentiale der Bisferrocene **166** - **168** und der Ferrocenophane **169**, **170** und **232**.

7 Zusammenfassung

Ziele dieser Arbeit waren die Synthese ethinylen- und butadiinylen-verbrückter Oligoazulene **10 - 13** sowie ethinylen-verbrückter Bisferrocene und Oligoferrocene des Strukturtyps **21** und die Untersuchung ihrer Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf elektronische Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Azulen- bzw. Ferroceneinheiten.

Dazu wurde zunächst ein geeigneter Zugang zu der bislang wenig bekannten Substanzklasse ethinyl-substituierter Azulene erschlossen. Durch *Sonogashira*-Kreuzkupplung[50] von Iodazulenen mit Trimethylsilylacetylen und anschließende hydrolytische Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppen konnte ein präparativ ergiebiger Weg zur Einführung der Ethinylfunktion in die Positionen des fünfgliedrigen Rings des Azulen-Perimeters eröffnet werden. Neben den Monoethinylazulenen **24** und **59** konnten auf diese Weise auch die Diethinylazulene **41** und **62** sowie das Triethinylazulen **65** hergestellt werden. Ausgehend von 6-*tert*-Butylazulen (**118**) ließen sich weiterhin das Ethinylazulen **124** und das 1,3-Diethinylazulen **121** darstellen. Daneben gelang es, ausgehend vom 5,7-Diformylazulen (**73**) nach der Methode von *Corey* und *Fuchs*[38] das 5,7-Diethinylazulen (**75**) zu synthetisieren und damit Ethinyl-Substituenten auch in den siebengliedrigen Ring des Azulens einzuführen. Die Kohlenwasserstoffe konnten durch Säulenchromatographie gereinigt und anhand der üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert werden.

Ausgehend von 1-Ethinylazulen (**24**) und 1,3-Diethinylazulen (**41**) gelang es, durch *Sonogashira*-Kupplung[50] mit Iodazulenen bzw. oxidative Kupplung nach *Eglington*[28,70] die ethinylen- bzw. butadiinylen-verbrückten Bisazulene **10** und **11** sowie das Trisazulen **117** darzustellen. Höhere ethinylen- bzw. butadiinylen-verbrückte Oligoazulene konnten aufgrund der mit zunehmender Oligomerenlänge stark sinkenden Löslichkeit nicht synthetisiert und charakterisiert werden.

Dagegen gelang es unter Verwendung der leicht zugänglichen 6-*tert*-butylierten Ethinylazulene **121** und **124** durch *Sonogashira*-[50] bzw. *Eglington*-Kupplung[28,70] neben den ethinylen- bzw. butadiinylen-verbrückten Bisazulenen **132** und **128** auch die Trisazulene **129** und **133**, das Tetraazulen **130** sowie die Pentaazulene **131** und **134** zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Durch *Sonogashira*-Kreuzkupplung[50] des 1,3-Diethinylazulens **121** mit Iod-(trimethylsilylethinyl)azulen **137** wurde das Bis(trimethylsilylethinyl)trisazulen **152** erhalten, das nach hydrolytischer Abspaltung der Trimethylsilylgruppen und Palladium(0)-katalysierte Kupplung mit Iod-(trimethylsilylethinyl)azulen **137** das Bis(trimethylsilylethinyl)pentaazulen **154** lieferte. Die Kreuzkupplung des (Diethinyl)trisazulens **153** mit dem Iod(bisazulen) **157** lieferte das Heptaazulen **160**.

Alle synthetisierten oligomeren Azulene konnten chromatographisch gereinigt und die Strukturen mit den üblichen spektroskopischen Methoden sowie durch Elementaranalyse gesichert werden. Das 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylen (**10**) wurde außerdem röntgenographisch charakterisiert.[79]

Die UV/Vis-Spektren der ethinylen-verbrückten oligomeren Azulene **132** - **134** und **152**, **154** und **160** weisen mit zunehmender Kettenlänge eine stetige bathochrome Verschiebung der längstwelligen A-Bande auf. Aus den bathochromen Verschiebungsbeträgen lassen sich die HOMO-LUMO-Energiedifferenzen für die hypothetischen Poly(6-*tert*-butyl-1,3-azulenylenethinylen)e **138** bzw. **161** auf ca. 1.9 eV abschätzen.

Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den butadiinylen-verbrückten Oligoazulenen **128** - **131** keine zunehmende bathochrome Verschiebung der A-Bande mit wachsender Kettenlänge.

Eine Erklärung für diesen Befund lieferten cyclovoltammetrische Messungen sowie AM-1-Berechnungen[84] der Bisazulene **10** und **11**. Anhand dieser konnte gezeigt werden, daß es beim ethinylen-verbrückten Bisazulen **10** zu einer im Vergleich zum Azulen (**5**) stärkeren Anhebung des HOMO's kommt als beim butadiinylen-verbrückten Bisazulen **11**.

Weiterhin wurden durch *Sonogashira*-Kupplung[50] von Ethinylferrocen[115] (**172**) mit Diiodarylen die Bisferrocene **162** und **178** - **181** synthetisiert. Daneben gelang es, durch Umsetzung von 1,1'-Diethinylferrocen[118] **175** mit 1,4-Diiodbenzol (**113**) und anschließend mit Ethinylferrocen (**172**) das Trisferrocen **227** zu erhalten.

Das 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracen (**180**) konnte mit einem Äquivalent Iod in die „Mixed-valence"-Verbindung **221** übergeführt und diese anhand ihres UV/Vis- bzw. NIR-Spektrums sowie einer Elementaranalyse charakterisiert werden.

Ausgehend vom pentafulvenoiden Allen **174**[118,119] konnte durch *Sonogashira*-Kupplung[50] mit 9,10-Diiodanthracen[122] (**114**), anschließende Deprotonierung des erhaltenen Bis(cyclopentadienyl)ethinylanthracens **200** und Bestrahlung des Dilithiumsalzes **197** in Anwesenheit von (η^6-*p*-Xylol)(η^5-cyclopenatdienyl)-eisenhexafluorophosphat[137,138] (**209**) das Tetra-*tert*-butylbisferrocen **195** erhalten werden.

Eglington-Kupplung[28,70] von 1,1‘-Diethinylferrocen[118] **175** lieferte neben dem Ferrocenophan **232** ein polydisperses Gemisch von Oligo(1,1‘-ferrocenylenbutadiinylen)en **233** und **234**. Sowohl das Ferrocenophan **232** als auch das Oligomerengemisch **233** und **234** lösen sich in *n*-Pentan gut.

Die Strukturen aller Oligoferrocene wurden durch die üblichen spektroskopischen Methoden und durch Elementaranalysen gesichert. MALDI-TOF-massenspektroskopische Untersuchungen des Oligomerengemisches **234** zeigten, daß die erhaltenen Oligoferrocene aus bis zu 20 Monomereinheiten aufgebaut sind.

Von den Anthracen-Derivaten **180**[123] und **195**[140] sowie dem Ferrocenophan **232**[163] konnten zusätzlich Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen[126] der Bisferrocene **162** und **178 - 181** und des Trisferrocens **227** weisen darauf hin, daß über die ungesättigten π-Konjugationsbrücken nur noch eine schwache elektronische Kommunikation zwischen den Eisenzentren erfolgt. Im Gegensatz dazu lassen beim Ferrocenophan **232** zwei um $\Delta E = 0.25V$ separierte Halbstufenpotentiale auf eine intensive Wechselwirkung zwischen den beiden Ferroceneinheiten schließen.

B Experimenteller Teil

Danksagungen

Mein Dank gilt meinen Kollegen des Arbeitskreises Hafner für ihre Hilfsbereitschaft sowie viele nützliche Diskussionen. Herrn Dr. K. P. Meinhardt danke ich für wertvolle Anregungen und Empfehlungen sowie die Bereitstellung verschiedener Ausgangsmaterialien. Herrn H. W. Peter danke ich für die vertrauensvolle Überlassung zahlreicher Laborutensilien und die stete Hilfsbereitschaft.

Für die Ausführung der analytischen und spektroskopischen Arbeiten danke ich Herrn Dr. S. Braun, Frau K. Jungk, Herrn K. O. Runzheimer, Herrn M. Fischer, Frau C. Rudolph, Frau I. Hirz, Frau R. Lewerenz und Herrn Prof. Dr. J. J. Veith.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. R. Gleiter, Herrn Dr. J. Groß und J. Claßen für die Anfertigung von MALDI-TOF-Massenspektren, cyclovoltammetrische Messungen sowie die Aufnahme von PE-Spektren.

Herrn Dr. M. Baumgarten und Herrn Dr. J. Friedrich sowie der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. W. Buchler danke ich für die Aufnahme zahlreicher Cyclovoltammogramme.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. H. J. Lindner und Frau S. Foro für die schnelle und bisweilen sehr aufwendige Durchführung zahlreicher Röntgenstrukturanalysen und quantenmechanischer Berechnungen sowie viele wertvolle Diskussionen und „graphische“ Hilfestellungen.

Der Firma Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt danke ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse des Bisferrocens **195**.

Schließlich gilt mein Dank den Vertiefungspraktikanten Herrn Dipl. Ing. H. Schleinkofer und Herrn Dipl. Ing. M. Schaudt, ohne deren engagierte Mitarbeit sicher einige der aufgeführten Ergebnisse nicht zustande gekommen wären.

Ganz außerordentlich danke ich meinem Freund und Kollegen Dr. Ahmed Elwahy für seine bewundernswerte Geduld und große Hilfe bei der Durchführung zahlreicher Versuche zur oxidativen und Palladium-katalysierten Kupplung von Ethinylazulenen.

Vorbemerkungen

Die im experimentellen Teil verwendeten Abkürzungen orientieren sich an den „Richtlinien für Autoren“ des *Eur. J. Org. Chem.* **1999**. Zusätzlich verwendete Abkürzungen sind der am Anfang des theoretischen Teils befindlichen Tabelle zu entnehmen.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Macherey-Nagel, Düren, und Aluminiumoxid der Firma ICN Biomedicals, Eschwege, verwendet. Die Sorptionsmittel besaßen eine Korngröße von 64 - 200 µm. Basisches Aluminiumoxid wird durch die Abkürzung B gekennzeichnet, und die Aktivitätsstufen (nach Brockmann) werden in römischen Ziffern angegeben.

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten (Aluminiumoxid 60 F_{254} und Kieselgel 60 F_{254}) der Firma E. Merck, Darmstadt, verwendet.

Die für Reaktionen verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien wurden in der Regel nach Standardmethoden gereinigt und getrocknet. Die Lösungsmittel für die präparative Chromatographie wurden destilliert.

Bei Versuchen, die unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß abliefen, wurde als Schutzgas Reinststickstoff (99.99 %) oder Reinstargon (99.99 %) verwendet.

Schmelzpunktmessungen wurden mit einem Heiztischmikroskop nach Kofler der Firma Reichert, Wien, mit Originalthermometer bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt mit dem Gerät Perkin Elmer CHN 240B durchgeführt. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalsyen wurden mit einem ENRAF-CAD 4-Vierkreisdiffraktometer der Firma NONIUS sowie einem IPDS-Vierkreisdiffraktometer der Firma STOE gemessen.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

Massenspektren:	FINNIGAN MAT 311-A/100 MS
	BRUKER-FRANTZEN-ESQUIRE-LC
IR-Spektren:	BECKMAN IR-5A
	PERKIN-ELMER FT-IRParagon 1000 PC
NMR-Spektren:	BRUKER WM 300
	BRUKER ARX 300
UV/Vis-Spektren:	BECKMAN UV-5240

Die chemischen Verschiebungen der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Kernresonanzspektren beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard und werden nach der δ-Skala in ppm angegeben. Die Zuordnung der Signallagen wurde bei den ^{1}H-breitbandentkoppelten (BB-entkoppelt) ^{13}C-NMR-Spektren durch DEPT-Experimente gesichert. Die molaren Extinktionskoeffizienten ε der Elektronenspektren besitzen die Dimension $\frac{l}{mol \cdot cm}$.

Die cyclovoltammetrischen Experimente wurden mit einem EG&G Potentiostaten, Modell 273 (Princeton Applied Research) durchgeführt. Die Messungen der Ferrocene wurden unter inerten Bedingungen (Ar) in Dichlormethan bei -20°C mit 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ([TBA]PF_6) als Leitsalz gemessen. Als Referenz für die absolute Kalibrierung der Redoxpotentiale wurde, sofern nicht anders erwähnt, Cobaltocenium/Cobaltocene vs. eine Standard Calomel Elektrode (SCE; $E_1^{1/2}$ = -1.040 V) verwendet. Die Messungen wurden mit einer Scanrate von 100 mV/s durchgeführt. Eine Goldscheibe (1 mm) wurde als Arbeitselektrode und ein Platindraht als Counterelektrode benutzt. Ein Silberdraht diente als Quasi-Referenzelektrode.

1 Umsetzung von 1,3-Dibromazulen (39) mit Trimethylsilylacetylen unter *Sonogashira*-Bedingungen

Zu einer Mischung aus 286 mg (1.00 mmol) 1,3-Dibromazulen[53] (**39**), 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid und 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid in 30 ml Triethylamin tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 216 mg (2.20 mmol) Trimethylsilylacetylen in 5 ml Triethylamin. Nach 8 h zeigen dünnschichtchromatographische Untersuchungen neben Zersetzungsprodukten lediglich das Vorhandensein des Eduktes **39** an, woraufhin der Versuch abgebrochen wurde.

2 Darstellung von 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (40)

Zu einer Suspension aus 0.63 g (1.7 mmol) 1,3-Diiodazulen[55] (**42**), 50 mg (0.26 mmol) Kupfer(I)-iodid und 91 mg (0.13 mmol) Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid in 40 ml Triethylamin gibt man eine Lösung von 343 mg (3.50 mmol) Trimethylsilylacetylen in 20 ml Triethylamin und läßt 10 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan adsorptiv filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan chromatographiert. Aus der breiten grünblauen Zone erhält man nach Einengen des blaugrünen Eluats i. Vak. 0.48 g (90 % d. Th.) des 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulens (**40**) als tiefgrüne, glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 98 - 100 °C (Zers.).

$C_{20}H_{24}Si_2$ (320.58):

Ber.:	C 74.93	H 7.55
Gef.:	C 75.31	H 7.69.

Massenspektrum (EI; 70eV):

m/z (%) = 320 (100) [M^+], 305 (63) [M^+-CH_3], 247 (5) [M^+-$Si(CH_3)_3$], 145 (27), 73 (12) [$Si(CH_3)_3^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2950 cm^{-1} (C-H), 2130 (-C≡C-), 1580, 1430, 1360, 1240, 1065, 955, 840, 755, 730.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.28	[s, 18 H, $Si(CH_3)_3$]
	7.28	(t, ^{3}J = 9.9 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.65	(t, ^{3}J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
	7.97	(s, 1 H, 2-H)
	8.46	(d, ^{3}J = 9.9 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 0.27 [q, ^{1}J = 119.3 Hz, $Si(CH_3)_3$], 98.74 [m, -C≡***C***-$Si(CH_3)_3$], 100.29 [d, ^{3}J = 2.8 Hz, -***C***≡C-$Si(CH_3)_3$], 110.16 (m, C-1/3), 125.81 (dd, $^{1}J_1$ = 157.4 Hz, $^{2}J_2$ = 10.5 Hz, C-5/7), 137.01 (dd, $^{1}J_1$ = 155.4 Hz, $^{2}J_2$ = 10.7 Hz, C-4/8), 139.91 (dt, $^{1}J_1$ = 153.6 Hz, $^{2}J_2$ = 10.7 Hz, C-6), 142.22 (d, ^{1}J = 170.6 Hz, C-2), 142.24 (m, C-4a/8a).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 243 nm (27700) sh, 254 (51300), 267 (25400), 273 (28400), 279 (42600) sh, 282 (60400), 290 (13700), 297 (16900), 303 (21100), 310 (29400), 316 (27400), 324 (25400), 331 (35700), 355 (2910) sh, 360 (3480) sh, 364 (3940) sh, 368 (4430) sh, 373 (5550), 380 (6040), 384 (6690), 393 (7670), 401 (7560), 412 (14300), 585 (266), 608 (303), 632 (350), 665 (274), 697 (266), 744 (91), 785 (81).

Nach einer Reaktionsdauer von 72 h kann durch Chromatographie des durch Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erhaltenen Rückstandes über Aluminiumoxid (BII-III) eine zweite, blaugrüne Zone isoliert werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man daraus 110 mg (15%. d. Th.) des 1-{[1‘-(Trimethylsilyl)-1‘-(trimethylsilylethinyl)]ethen-2‘-yl}-3-(trimethylsilyl)azulens (**45**) als blaugrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 144 - 146 °C (Zers.). Da ein genaue Isomerenbestimmung nicht

möglich war, wurde auf die Aufnahme eines quantitativen UV/Vis-Spektrums verzichtet.

$C_{25}H_{34}Si_3$ (418.81):

Ber.:	C 71.70	H 8.18
Gef.:	C 71.20	H 8.24.

Massenspektrum (EI; 70eV):

m/z (%) = 418 (100) [M^+], 322 (55), 73 (66) [$Si(CH_3)_3^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2955 cm^{-1} (C-H), 2897 (C-H), 2135 (-C≡C-), 1571, 1426, 1354, 1247, 1086, 841, 742.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	-0,25	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	0.14	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	0.33	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	6.23	(s, 1 H, 2‘-H)
	7.24	(ps.q., 2 H, 5/7-H)
	7.61	(t, ^3J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H)
	7.74	(s, 1 H, 2-H)
	8.05	(d, ^3J = 9.6 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.51	(d, ^3J = 9.6 Hz, 1 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = -1,17 [$Si(CH_3)_3$], 0.47 [$Si(CH_3)_3$], 0.53 [$Si(CH_3)_3$], 98.80 (C_{quart}), 100.39 (C_{quart}), 101.63 (C_{quart}), 104.54 (C_{quart}), 109.68 (C_{quart}), 119.84 (CH), 124.09 (CH), 124.31 (CH), 130.44 (C_{quart}), 135.50 (C_{quart}), 136.45 (CH), 137.65 (CH), 138.17 (CH), 138.91 (CH), 142.84 (C_{quart}), 154.60 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 241 nm, 255, 301, 310, 355 sh, 375, 385, 394, 585, 609, 630, 662, 693, 734, 776.

3 Darstellung von 1,3-Diethinylazulen (41)

In 10 ml Methanol werden 310 mg (0.97 mmol) 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**40**) gelöst und anschließend bei Raumtemperatur mit 2 ml (2.0 mmol) einer 1 N Kaliumhydroxidlösung versetzt. Nach 5 h Rühren destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und chromatographiert den blauschwarzen kristallinen Rückstand über Aluminiumoxid (B II-III) mit *n*-Hexan. Aus der breiten blauen Zone erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 160 mg (93% d. Th.) 1,3-Diethinylazulen (**41**) als dunkelgrünblaue, an der Luft sich langsam zersetzende Nadeln vom Schmelzpunkt 69 - 71 °C (Zers.). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Für $C_{14}H_8$ berechnete Masse: 176.0626

Experimentell ermittelte Masse: 176.0649.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 176 (100) [M^+], 150 (22) [M^+-C_2H_2], 126 (4) [M^+-C_4H_2], 98 (7), 74 (10).

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3286 cm^{-1} (-C≡C-H), 3264 (CH), 2088 (-C≡C-), 1567, 1440, 1423, 1355, 1290, 1141, 979, 742, 592.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	3.45	(s, 2 H, -C≡C-H)
	7.26	(t, ^3J = 10.0 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.62	(t, ^3J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
	8.05	(s, 1 H, 2-H)
	8.49	(d, ^3J = 10.0 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 79.09 [dd, $^2J_1$ = 49.9 Hz, $^3J_2$ = 2.8 Hz, ***C***≡C-H], 81.06 [d, ^1J = 251.0 Hz, C≡***C***-H], 108.86 (m, C-1/3), 126.00 (dd, $^1J_1$ = 157.4 Hz, $^2J_2$ = 10.8 Hz, C-5/7), 137.5 (dd, $^1J_1$ = 157.6 Hz, $^2J_2$ = 10.4 Hz, C-4/8), 139.92 (dt, $^1J_1$ = 153.8 Hz, $^2J_2$ = 10.7 Hz, C-6), 142.20 (m, C-4a/8a), 142.24 (d, ^1J = 170.8 Hz, C-2).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 243 nm sh, 270, 283, 288, 294, 300, 306, 313, 320, 340, 345, 359, 363, 369, 373, 378, 383, 389, 400, 513 sh, 535 sh, 548 sh, 575, 597, 615 sh, 620, 628 sh, 655, 679 sh, 685, 705 sh, 729, 766.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 245 nm, 266 sh, 272, 274, 290 sh, 296 sh, 301, 307, 314, 320, 354 sh, 363, 380, 393 sh, 399, 605, 645, 725.

4 Umsetzung von Azulen (5) mit 1 Äquivalent N-Iodsuccinimid

Zu einer Lösung von 384 mg (3.00 mmol) Azulen (**5**) in 20 ml Dichlormethan gibt man bei 0 °C 675 mg (3.00 mmol) N-Iodsuccinimid und läßt die Suspension anschließend noch 1 h bei dieser Temperatur rühren. Dann filtriert man die blaue Lösung adsorptiv über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan und entfernt das Lösungsmittel bei max. 10 °C i. Vak.. Man erhält ein Gemisch aus 1-Iodazulen (**43**) und 1,3-Diiodazulen[55] (**42**), deren Verhältnis ^{1}H-NMR-spektroskopisch zu 5:1 bestimmt wird, als grünes Öl, das sofort in dem für die weiteren Reaktionen benötigten Lösungsmittel wieder aufgenommen wird.

5 *Sonogashira*-Kupplung eines Gemisches aus 1-Iodazulen (43) und 1,3-Diiodazulen (42) mit Trimethylsilylacetylen

Zu einer aus 384 mg (3.00 mmol) Azulen (**5**) und 675 mg (3.00 mmol) N-Iodsuccinimid nach Versuch 2 hergestellten Lösung eines Gemisches von 1-Iodazulen (**43**) und 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) im Verhältnis 5:1 in 30 ml Triethylamin gibt man bei Raumtemperatur 46 mg (0.24 mmol) Kupfer(I)-iodid und 84 mg (0.12 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid. Anschließend tropft man eine Lösung von 294 mg (3.00 mmol) Trimethylsilylacetylen in 10 ml Triethylamin dazu und läßt 10 h bei Raumtemperatur rühren. Dann filtriert man adsorptiv über Aluminiumoxid (BII-III), entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den grünschwarzen Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Aus der blaugrünen Zone erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. ein Gemisch aus 1-(Trimethylsilylethinyl)azulen (**44**) und 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**40**) im Verhältnis 5:1* als grünes Öl. Eine chromatographische Trennung des Gemisches gelang nicht.

6 Darstellung von 1-Ethinylazulen (24)

Zu einem nach Versuch 3 hergestelltem 5:1-Gemisch aus 1-(Trimethylsilylethinyl)azulen (**44**) und 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**40**) in 30 ml Methanol werden bei Raumtemperatur 3 ml (3.00 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung getropft und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den blauschwarzen Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Dabei lassen sich drei blaue Zonen eluieren:

Zone 1:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 35 mg einer Mischung aus Azulen (**5**), 1-Iodazulen (**43**) und 1,3-Diiodazulen (**42**) zurück.

* Das Verhältnis wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Zone 2:

Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. liefert 320 mg [70% d. Th. bzgl. eingesetztem Azulen (**5**)] 1-Ethinylazulen (**24**) als blaue, zersetzliche Nadeln vom Schmelzpunkt 36 - 37 °C (Zers.) (Lit.[30]: 35 °C). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Für $C_{12}H_8$ berechnete Masse: 152.0626
Experimentell ermittelte Masse: 152.0631.

Massenspektrum (EI; 70 eV):
m/z (%) = 152 (100) [M^+], 126 (12) [M^+-C_2H_2], 76 (13) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):
$\tilde{\nu}$ = 3287 cm^{-1} (-C≡C-H), 3276, 2092 (-C≡C-), 1577, 1560, 1406, 1393, 783, 736, 579.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	3.51	(s, 1 H, -C≡C-H)
	7.25	(t, ^3J = 10.0 Hz, 1 H, 5-H)
	7.27	(t, ^3J = 9.6 Hz, 1 H, 7-H)
	7.30	(d, ^3J = 4.0 Hz, 1 H, 3-H)
	7.67	(t, ^3J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H)
	8.00	(s, 1 H, 2-H)
	8.32	(d, ^3J = 9.8 Hz, 1 H, 4-H).
	8.61	(d, ^3J = 9.5 Hz, 1 H, 8-H)

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 80.22 (d, ^2J = 51.7 Hz, ***C***≡C-H), 81.39 (d, ^1J = 250.1 Hz, C≡***C***-H), 109.14 (m, C-1), 117.30 (dt, $^1J_1$ = 170.1 Hz, $^2J_2$ = 4.7 Hz, C-4), 124.10 (dd, $^1J_1$ = 157.9 Hz, $^2J_2$ = 10.4 Hz, C-5), 124.69 (dd, $^1J_1$ = 156.8 Hz, $^2J_2$ = 10.7 Hz, C-7), 136.13 ($^1J_1$ = 154.5 Hz, $^2J_2$ = 10.8 Hz, C-4), 137.26 (ddd, $^1J_1$ = 153.8 Hz, $^2J_2$ = 10.8 Hz, $^3J_2$ = 2.6 Hz C-8), 138.56 (dt, $^1J_1$ = 153.4 Hz, $^2J_2$ = 10.7 Hz, C--6), 139.77 ($^1J_1$ = 167.1 Hz, $^2J_2$ = 4.9 Hz, C-2), 141.27 (m, C-4a/8a), 142.09 (m, C-4a/8a).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 259 nm, 263, 271 sh, 275 sh, 280, 285, 290, 296, 302, 315, 341, 346, 349, 358, 362 sh, 368, 371, 377, 388, 500 sh, 525 sh, 540 sh, 559, 579, 602, 631, 660, 699, 734.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 262, 280 sh, 286 sh, 291, 296, 303, 309, 324, 344 sh, 349, 358, 369, 377, 399, 578, 618, 685.

Zone 3:

Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 90 mg [17% d. Th. bzgl. eingesetztem Azulen (**5**)] 1,3-Diethinylazulen (**41**), dessen spektroskopischen Daten mit denen einer aus Versuch 3 erhaltenen authentischen Probe übereinstimmen.

7 Darstellung von 1,3-Bis[(phen-1-yl)ethinyl]azulen (51)

Zu einer Lösung von 380 mg (1.00 mmol) 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) in 30 ml Triethylamin werden nacheinander bei Raumtemperatur 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid, 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid und 204 mg (2.00 mmol) Phenylacetylen (**48**) gegeben und 5 h gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Dichlormethan und 20 ml gesättigter wäßriger Ammoniumchloridlösung trennt man die Phasen und wäscht die organische Phase mit Wasser neutral. Nach

anschließender Trocknung mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält 320 mg (98% d. Th.) des 1,3-Bis[(phen-1-yl)ethinyl]azulens (**51**) als hellgrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 155 °C (Zers.).

$C_{26}H_{16}$ (328.41):

Ber.:	C 95.05	H 4.91
Gef.:	C 94.62	H 4.71.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 328 (100) [M^+], 164 (16) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3047 cm^{-1} (C-H), 2198 (-C≡C-), 1589, 1568, 1483, 1442, 1391, 1361, 1291, 1128, 1070, 1010, 867, 755, 741, 689, 567.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	7.24-7.41	(m, 8 H, 5/7- und Phenyl-H)
	7.57-7.64	(m, 4 H, Phenyl-H)
	7.68	(t, ^3J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
	8.13	(s, 1 H, 2-H)
	8.60	(d, ^3J = 9.4 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 84.97 (-C≡C-), 94.22 (-C≡C-), 110.71 (C-3), 123.97 (C_{quart}), 125.78 (CH), 128.03 (CH), 128.52 (CH), 131.53 (CH), 137.24 (CH), 140.15 (CH), 141.55 (CH), 143.02 (C-4a/8a).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 240 nm (32300), 273 (25500) sh, 288 (32300)sh, 297 (37800) sh, 308 (47600) sh, 318 (58600) sh, 326 (74700), 350 (20400) sh, 393 (8840) sh, 403 (10100) sh, 410 (10800), 423 (11300), 600 (292), 646 (363), 709 (264), 794 (58).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 240 nm (31100), 290 (30900) sh, 310 (45900) sh, 320 (57200) sh, 327 (71900), 350 (24400), 396 (10000) sh, 411 (11800), 422 (11900), 632 (421), 680 (330), 775 (77).

8 Darstellung von 1,3-Bis{[tricarbonyl-η^6-benzol-chrom(0)-1-yl]ethinyl}azulen (52)

Zu einer Lösung von 476 mg (2.00 mmol) Tricarbonyl[η^6-(ethinylbenzol)]chrom(0)[59] (**49**) und 380 mg (1.00 mmol) 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) in 10 ml THF und 5 ml Triethylamin werden 70 mg (0.1 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 8 mg (0.04 mmol) Kupfer(I)-iodid bei Raumtemperatur hinzugefügt und anschließend 2 h zum Sieden erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung dunkelgrün färbt. Anschließend filtriert man von unlöslichen Bestandteilen ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/Ether bei -40 °C um. Man erhält 380 mg (63% d. Th.) des 1,3-{[tricarbonyl-η^6-benzol-chrom(0)-1-yl]ethinyl}azulens (**52**) als grünbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 158 - 160 °C (Zers.). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

$C_{32}H_{16}Cr_2O_6$ (600.47):

Ber.:	C 64.01	H 2.69
Gef.:	C 65.11	H 2.74.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 600 (100) [M^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2199 cm^{-1} (-C≡C-), 1961 (CO), 1886 (CO), 1570, 1448, 1432, 1394, 1361, 1293, 1153, 1127, 810, 738, 671, 655, 629, 568, 533.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ([D_6]-DMSO):

δ_H =	5.72	(br.s, 2 H, 4'-H)
	5.87	(br.s, 4 H, 3'/5'-H)
	6.09	(br.s, 4 H, 2'/6'-H)
	7.63	(br.s, 2 H, 5/7-H)
	8.02	(br.s, 1 H, 6-H)
	8.20	(br.s, 1 H, 2-H)
	8.69	(br.s, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ([D_6]-DMSO, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 84.76 (-C≡C-), 90.18 (C-1'), 92.75 (-C≡C-), 93.24 (CH), 94.67 (CH), 96.48 (CH), 107.90 (1/3-C), 127.92 (CH), 137.75 (CH), 141.00 (CH), 142.00 (CH), 142.17 (4a/8a-C), 233.90 (CO).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 323 nm, 402, 418, 614, 663.

9 Darstellung von 1,3-Bis[(4-acetylphen-1-yl)ethinyl]-azulen (53)

Zu einer Lösung von 544 mg (3.40 mmol) 1-Acetyl-4-ethinylbenzol (**50**) und 646 mg (1.7 mmol) 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) in 25 ml Triethylamin gibt man bei Raumtemperatur 52 mg (0.27 mmol) Kupfer(I)-iodid und 96 mg (0.14 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und rührt anschließend 5 h bei Raumtemperatur. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Aus der intensiv gelbgrünen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 440 mg (58% d. Th.) des 1,3-Bis[(4-acetylphen-1-yl)ethinyl]azulens (**53**) als hellgrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 180 - 182 °C (Zers.). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

$C_{30}H_{20}O_4$ (444.49):

Ber.:	C 81.07	H 4.54
Gef.:	C 77.51	H 4.60.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 444 (74) [M^+], 402 (22) [M^+-C_2H_2O], 360 (100) [M^+-$2C_2H_2O$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2195 cm^{-1} (-C≡C-), 1755 (C=O), 1574, 1522, 1492, 1440, 1391, 1207, 1196, 1163, 1017, 914, 843, 735, 603, 533.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	2.33	(s, 6 H, CH_3)
	7.14	(m, 4 H, Phenyl-H)
	7.33	(dd, $^3J_1$ = $^3J_2$ = 9.9 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.65	(m, 4 H, Phenyl-H)
	7.70	(t, ^3J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
	8.12	(s, 1 H, 2-H)
	8.58	(d, ^3J = 9.4 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 21.15 (q, ^1J = 130.1 Hz, CH_3), 84.90 (d, ^3J = 2.6 Hz, -C≡C-), 93.24 (t, ^3J = 5.2 Hz, -C≡C-), 110.37 (m, C-1/3), 121.52 (t, ^2J = 8.5 Hz, C-4'), 121.72 (dd, $^1J_1$ = 163.3 Hz, $^2J_2$ = 5.0 Hz, C-2'), 125.74 (dd, $^1J_1$ = 157.6 Hz, $^2J_2$ = 10.5 Hz, C-5/7), 132.47 (dd, $^1J_1$ = 163.9 Hz, $^2J_2$ = 7.2 Hz, C-3'), 137.09 (dd, $^1J_1$ = 155.0 Hz, $^2J_2$ = 10.9 Hz, C-4/8), 140.06 (dt, $^1J_1$ = 153.7 Hz, $^2J_2$ = 10.6 Hz, C-6), 141.38 (d, ^1J = 170.6 Hz, C-2), 141.90 (m, C-4a/8a), 150.16 (m, C-1'), 169.21 (q, ^2J = 6.9 Hz, C=O).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 241 nm, 290 sh, 329, 355 sh, 412, 424, 467, 593, 628, 682, 783.

10 Darstellung von 1,3-Bis(3-hydroxypropin-1-yl)azulen (56)

Zu einer Suspension aus 1.60 g (4.2 mmol) 1,3-Diiodazulen[55] (**42**), 129 mg (0.67 mmol) Kupfer(I)-iodid und 236 mg (0.34 mmol) Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid in 25 ml Triethylamin tropft man 476 mg (8.50 mmol) 2-Propin-1-ol (**54**) in 15 ml Triethylamin und läßt 10 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend versetzt man mit 20 ml Ammoniumchloridlösung und 20 ml Ether, trennt die Phasen und wäscht die organische Phase je dreimal mit 20 ml 2 N Salzsäure und 20 ml Wasser. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den grünen, kristallinen Rückstand an Kieselgel mit Ether. Es lassen sich drei blaue Zonen isolieren.

Zone 1:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 80 mg (5% d. Th.) 1,3-Diiodazulen (**42**) zurück.

Zone 2:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 389 mg (30% d. Th.) des 3-(3-Hydroxypropin-1-yl)-1-iodazulens (**55**) als blauschwarze Kristalle, die sich ab 140 °C schwarz färben und bis 310 °C nicht schmelzen.

$C_{13}H_9I$ (308.11):

Ber.:	C 50.67	H 2.94
Gef.:	C 50.73	H 2.86.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 308 (100) [M^+], 291 (21) [M^+-OH], 254 (16), 181 (15) [M^+-I], 152 (47).

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3239 cm^{-1} (O-H), 2926 (C-H), 2850 (C-H), 2218 (-C≡C-), 1575, 1445, 1419, 1387, 1369, 1059, 1006 (C-O), 915, 862, 734, 576.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.81	(br. s, 1 H, OH)
	4.64	(d, ^3J = 4.5 Hz, 2 H, CH_2)
	7.29	(t, ^3J = 9.8 Hz, 1 H, 5/7-H)
	7.34	(t, ^3J = 9.8 Hz, 1 H, 5/7-H)
	7.69	(t, ^3J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H)
	7.99	(s, 1 H, 2-H)
	8.22	(dd, $^3J_1$ = 9.8 Hz, $^5J_2$ = 0.7 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.48	(dd, $^3J_1$ = 9.8 Hz, $^5J_2$ = 0.7 Hz, 1H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 52.21 (CH_2), 74.31 (C-3'), 80.79 (-C≡C-), 92.53 (-C≡C-), 111.57 (C-1'), 125.27 (C-5/7), 125.63 (C-5/7), 136.13 (C-6), 139.78 (C-4/8), 140.61 (C-4a/8a), 142.10 (C-4a/8a), 146.00 (C-2).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 244 (27000) nm, 268 (16800), 305 (26000), 317 (29000), 359 (4620), 372 (6570), 383 (6740) sh, 390 (9260), 605 (386), 650 (317) sh, 735 (106) sh.

<u>Zone 3:</u>

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 636 mg (64% d. Th.) 1,3-Bis(3-hydroxypropin-1-yl)azulen (**56**), welches aus Ethanol umkristallisiert als feine grünblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 165 - 166 °C (Zers.) anfällt.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.27):

Ber.:	C 81.34	H 5.12
Gef.:	C 81.16	H 5.14.

Massenspektrum (EI; 70eV):

m/z (%) = 236 (100) [M^+], 219 (49) [M^+-OH], 189 (50), 128 (14) [$C_{10}H_8^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3260 cm^{-1} (O-H), 2959 (C-H), 2921 (C-H), 2853 (C-H), 2211 (-C≡C-), 1573, 1429, 1363, 1048, 1025, 983, 732, 575.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (CD_3OD):

δ_H =	4.52	(s, 4 H, CH_2)
	7.35	(t, ^1J = 10.0 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.75	(t, ^1J = 10.0 Hz, 1 H, 6-H)
	7.88	(s, 1 H, 2-H)
	8.52	(d, ^1J = 10.0 Hz, 2 H, 4/8-H).

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ([D_8]-THF):

δ_H =	2.58	(br. s, 2 H, OH)
	4.55	(s, 4 H, CH_2)
	7.31	(t, ^1J = 9.9 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.71	(t, ^1J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H)
	7.87	(s, 1 H, 2-H)
	8.50	(d, ^1J = 9.3 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ([D_8]-THF, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 49.60 (CH_2), 77.65 (-C≡C-), 92.78 (-C≡C-), 109.50 (C-1), 124.23 (C-5/7), 135.78 (C-4/8), 139.00 (CH), 139.93 (CH) 140.47 (C-4a/8a).

UV/Vis-Spektrum (Tetrahydrofuran, qualitativ):

λ_{max} = 293 nm sh, 300 sh, 305, 312, 319, 325, 358 sh, 368 sh, 384, 405, 589 sh, 625, 673 sh, 760.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 249 nm, 281, 294 sh, 300 sh, 305, 312, 319, 326, 357 sh, 368 sh, 384, 404, 584 sh, 612, 660, 740 sh.

UV/Vis-Spektrum (Methanol):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 246 nm (42700), 275 (33400), 292 sh (16200), 298 sh (20600), 303 (26700), 310 (28300), 316 (25700), 323 (32200), 366 sh (4800), 372 sh (5240), 382 (7590), 394 sh (7340), 402 (11200), 584 sh (308), 618 (360), 665 sh (291), 745 sh (85).

11 Darstellung von 2-(Trimethylsilylethinyl)azulen (58)

Zu einer Lösung von 254 mg (1.00 mmol) 2-Iodazulen[61] (**57**), 15 mg (0.08 mmol) Kupfer(I)-iodid und 28 mg (0.04 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid in 25 ml Triethylamin tropft man 125 mg (1.28 mmol) Trimethylsilylacetylen und läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Aus der blauen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 220 mg (98% d. Th.) des 2-(Trimethylsilylethinyl)azulens (**58**) als blaue Blättchen vom Schmelzpunkt 73 - 74 °C (Zers.).

$C_{15}H_{16}Si$ (224.38):

Ber.:	C 80.29	H 7.19
Gef.:	C 80.43	H 7.18.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 224 (65) [M^+], 209 (100) [M^+-CH_3], 179 (5) [M^+-$3CH_3$],105 (15).

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2957 cm^{-1} (C-H), 2147 (-C≡C-), 1585, 1568, 1533, 1470, 1401, 1294, 1247, 1216, 1198, 1138, 1105, 1014, 977, 953, 927, 859, 841, 811, 757, 732, 700, 667, 645, 579, 471, 427.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.34	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	7.17	(dd, $^3J_1$ = 9.8 Hz, $^3J_2$ = 9.8 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.45	(s, 2 H, 1/3-H)
	7.54	(t, ^3J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
	8.25	(d, ^3J = 9.2 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.00 [$Si(CH_3)_3$], 101.17 (-C≡C-), 103.10 (-C≡C-), 121.03 (C-1/3), 123.89 (C-5/7), 130.19 (C-2), 136.76 (C-4/8), 137.69 (C-6), 140.08 (C-4a/8a).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 243 (15700) sh, 252 (18400) sh, 264 (33200), 277 (24400), 283 (34300) sh, 292 (63100), 300 (66200), 304 (60000), 314 (6470), 322 (2520), 330 (3160) sh, 332 (3350), 339 (3330), 346 (6050), 354 (5260), 362 (14300), 372 (6300), 381 (26000), 553 (264) sh, 584 (387), 592 (368) sh, 603 (336), 631 (399), 653 (216) sh, 664 (166) sh, 696 (198).

12 Darstellung von 2-Ethinylazulen (59)

Zu einer Lösung von 93 mg (0.42 mmol) 2-(Trimethylsilylethinyl)azulen (**58**) in 40 ml Methanol gibt man 0.5 ml (0.5 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und läßt 2 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Aus der blauen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 63 mg (99% d. Th.) 2-Ethinylazulen (**59**) als leuchtend blaue Blättchen vom Schmelzpunkt 66 °C (Zers.). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

$C_{12}H_8$ (152.20):

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 152 (100) [M^+], 126 (5) [M^+-C_2H_2], 76 (11) [$C_4H_9^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3270 cm^{-1} (C≡C-H), 1561, 1464, 1398, 815, 737, 656, 635, 624, 609, 577.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H = 3.52 (s, 1 H, C≡C-H)
7.19 (dd, $^3J_1$ = 9.8 Hz, $^3J_2$ = 9.8 Hz, 2 H, 5/7-H)
7.48 (s, 2 H, 1/3-H)
7.57 (tt, $^3J_1$ = 9.9 Hz, $^4J_2$ = 0.9 Hz, 1 H, 6-H)
8.27 (d, ^3J = 9.2 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 81.79 (dt, $^2J_1$ = 49.4 Hz, $^3J_2$ = 2.7 Hz, -**C**≡C-H), 83.03 (d, ^1J = 251.8 Hz, -C≡**C**-H), 121.00 (dt, $^1J_1$ = 172.2 Hz, $^3J_2$ = 6.0 Hz, C-1/3), 124.00 (dd, $^1J_1$ = 156.3 Hz, $^2J_2$ = 10.5 Hz, C-5/7), 129.06 (m, C-2), 137.11 (dd, $^1J_1$ = 152.9 Hz, $^2J_2$ = 10.9 Hz, C-4/8), 138.00 (dt, $^1J_1$ = 142.4 Hz, $^2J_2$ = 10.8 Hz, C-6), 139.93 (m, C-4a/8a).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 260 nm, 276 sh, 280 sh, 286 sh, 288, 295, 299, 310, 317, 327, 332, 340, 348, 356, 365, 373, 546 sh, 566 sh, 576 sh, 582, 592, 605, 618, 630, 638 sh, 651, 672, 696.

13 Darstellung von 1,2-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (61)

Zu einer Lösung von 130 mg (0.58 mmol) 2-(Trimethylsilylethinyl)azulen (**58**) in 20 ml Dichlormethan gibt man bei 0 °C 220 mg (0,58 mmol) N-Iodsuccinimid und läßt

das Reaktionsgemisch noch 1 h bei dieser Temperatur rühren. Anschließend filtriert man die Suspension über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bei max. 10 °C und nimmt das erhaltene blaugrüne Öl in 20 ml Triethylamin auf. Nach Zugabe von 17 mg (0.02 mmol) Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid und 10 mg (0.05 mmol) Kupfer(I)-iodid tropft man eine Lösung von 70 mg (0.71 mmol) Trimethylsilylacetylen in 10 ml Triethylamin hinzu und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Aus der blauen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels 150 mg (82% d. Th.) 1,2-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**61**) als grünes Öl.* Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

$C_{20}H_{24}Si_2$ (320.58):

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 320 (72)[M^+], 315 (23) [M^+-CH_3], 73 (100) [$SiMe_3^+$].

FT-IR-Spektrum (Film):

$\tilde{\nu}$ = 2959 cm^{-1} (C-H), 2142 (-C≡C-), 1574, 1475, 1447, 1417, 1393, 1249, 903, 879, 843, 798, 759, 739, 668.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H = 0.30 [s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
0.32 [s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
7.08 (dd, $^3J_1 = {}^3J_2$ = 9.8 Hz, 1 H, 5-H)
7.17 (dd, $^3J_1 = {}^3J_2$ = 9.8 Hz, 1 H, 7-H)
7.25 (s, 1 H, 3-H)
7.46 (t, ^3J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
8.06 (d, ^3J = 9.5 Hz, 1 H, 4-H)
8.41 (d, ^3J = 9.5 Hz, 1 H, 8-H).

* ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen Verunreinigungen an Edukt **58** und dem Diiodazulen **63**, die sich chromatographisch nicht abtrennen ließen.

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 0.24 [$Si(CH_3)_3$], 0.55 [$Si(CH_3)_3$], 99.79 (C_{quart}), 101.44 (C_{quart}), 101.60 (C_{quart}), 104.91 (C_{quart}), 114.00 (C_{quart}), 120.31 (CH), 125.27 (CH), 125.75 (CH), 133.01 (C_{quart}), 136.67 (CH), 137.65 (CH), 139.04 (CH), 140.58 (C_{quart}), 141.60 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 258 nm, 266, 279, 299 sh, 305 sh, 310 sh, 316, 329, 345, 349, 353, 357, 365, 380, 385, 394, 399, 580 sh, 617, 673, 710 sh, 749.

14 Darstellung von 1,2-Diethinylazulen (62)

Zu einer Lösung von 119 mg (0.37 mmol) 1,2-Bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**61**) in 20 ml Methanol werden 0.8 ml (0.8 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Aus der blauen Bande erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels 65 mg (100%) 1,2-Diethinylazulen (**62**) als luft- und temperaturempfindliche, dunkelgrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 77 - 78 °C (Zers.). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

$C_{14}H_8$ (176.22):

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 176 (100) [M^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2840 cm^{-1} (C-H), 2095 (-C≡C-), 1570, 1469, 1445, 1415, 1384, 1292, 1245, 1148, 1071, 1020, 957, 810, 737, 723, 685, 670, 644, 625, 513.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H = 3.68 (s, 1 H, -C≡C-H)
3.71 (s, 1 H, -C≡C-H)
7.21 (dd, $^3J_1$ = $^3J_2$ = 9.8 Hz, 1 H, 5-H)
7.26 (dd, $^3J_1$ = $^3J_2$ = 9.8 Hz, 1 H, 7-H)
7.36 (s, 1 H, 3-H)
7.59 (t, ^3J = 9.8 Hz, 1 H, 6-H)
8.19 (d, ^3J = 9.6 Hz, 1 H, 4-H)
8.50 (d, ^3J = 9.6 Hz, 1 H, 8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 78.37 (d, ^2J = 49.9 Hz, -***C***≡C-H), 80.19 (dd, $^2J_1$ = 49.9 Hz, $^3J_2$ = 2.8 Hz, -***C***≡C-H), 83.87 (d, ^1J = 251.3 Hz, -C≡***C***-H), 85.99 (d, ^1J = 253.0 Hz,-C≡***C***-H), 112.23 (m, C-1), 120.51 (dd, $^1J_1$ = 173.3 Hz, $^2J_2$ = 5.7 Hz, C-3), 125.31 (dd, $^1J_1$ = 157.2 Hz, $^2J_2$ = 10.6 Hz, C-5), 125.77 (dd, $^1J_1$ = 157.1 Hz, $^2J_2$ = 10.6 Hz, C-7), 131.51 (m, C-2), 137.69 (dd, $^1J_1$ = 155.2 Hz, $^2J_2$ = 10.8 Hz, C-8), 137.87 (ddd, $^1J_1$ = 154.3 Hz, $^2J_2$ = 10.7 Hz, $^3J_3$ = 3.4 Hz, C-4), 139.30 (dt, $^1J_1$ = 153.5 Hz, $^2J_2$ = 10.7 Hz, C-6), 141.67 (m, C-4a/8a).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 245 nm, 270, 291 sh, 297 sh, 306, 319, 340, 345, 352, 347, 362 sh, 369, 374, 382, 388, 578 sh, 606, 617, 646, 664, 679, 714, 739.

15 Darstellung von 1,3-Diiod-2-(trimethylsilylethinyl)azulen (63)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.89 mmol) 2-(Trimethylsilylethinyl)azulen (**58**) in 30 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur 450 mg (2.00 mmol) N-Iodsuccinimid und läßt 10 h rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Pentan. Aus der grünen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 390 mg

(92% d. Th.) des 1,3-Diiod-2-(trimethylsilylethinyl)azulens (**63**) als blaugrüne Blättchen vom Schmelzpunkt 115 - 117 °C (Zers.).

$C_{15}H_{14}I_2Si$ (476.17):

Ber.:	C 37.84	H 2.96
Gef.:	C 38.00	H 2.84.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 476 (100) [M^+], 461 (66) [M^+-CH_3], 349 (3) [M^+-I], 222 (22) [M^+-2I].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2140 (-C≡C-), 1571, 1561, 1435, 1381, 1261, 1248, 845, 763, 734, 722 cm^{-1}.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.38	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	7.22	(dd, $^3J_1$ = 10.0 Hz, $^3J_2$ = 10.0 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.51	(tt, $^3J_1$ = 9.8 Hz, $^5J_2$ = 1.2 Hz, 1 H, 6-H)
	8.02	(d, ^3J = 9.6 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.00 [$Si(CH_3)_3$], 79.91 (C-1/3), 103.36 (-C≡C-), 108.72 (-C≡C-), 125.70 (CH), 138.88 (CH), 139.33 (CH), 140.09 (C_{quart}), 141.26 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 254 (20600), 275 (22100), 291 (19000), 316 (44300), 329 (62100), 347 (5190), 355 (4810), 364 (8300), 379 (6970) sh, 382 (7900), 398 (11000), 600 (311), 629 (421), 679 (445), 745 (203).

16 Darstellung von 1,2,3-Tris(trimethylsilylethinyl)azulen (64)

Zu einer Lösung von 460 mg (0.97 mmol) 1,3-Diiod-2-(trimethylsilylethinyl)azulen (**63**), 32 mg (0.08 mmol) Kupfer(I)-iodid und 56 mg (0.04 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid in 25 ml Triethylamin tropft man langsam 200 mg (1.28 mmol) Trimethylsilylacetylen und läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Ether 10:1. Aus der blaugrünen Hauptfraktion erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 320 mg (79% d. Th.) des 1,2,3-Tris(trimethylsilylethinyl)azulens (**64**) als dunkelgrüne Blättchen vom Schmelzpunkt 178 - 181 °C (Zers.).

$C_{25}H_{32}Si_3$ (416.79):

Ber.:	C 72.04	H 7.74
Gef.:	C 72.28	H 7.71.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 416 (100) [M^+], 401 (6) [M^+-CH_3], 313 (15), 73 (76) [$Si(CH_3)_3$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (C-H), 2146 (-C≡C-), 1570, 1426, 1249, 975, 906, 877, 841, 758, 744, 698.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.32	[s, 18 H, 2x$Si(CH_3)_3$]
	0.33	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	7.27	(dd, $^3J_1$ = 10.0 Hz, $^3J_2$ = 10.0 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.58	(tt, $^3J_1$ = 10.0 Hz, $^5J_2$ = 1.0 Hz, 1 H, 6-H)
	8.39	(dd, $^3J_1$ = 9.5 Hz, $^5J_2$ = 1.1 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.14 [$Si(CH_3)_3$], 0.43 [$Si(CH_3)_3$], 98.00 (-C≡C-), 100.00 (-C≡C-), 101.65 (C_{quart}), 108.39 (C_{quart}), 113.35 (C_{quart}), 126.66 (CH), 135,81 (C_{quart}), 137.24 (CH), 139.91 (CH), 141.49 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 229 (17300), 240 (16300), 262 (28000), 274 (23000) sh, 279 (27000) sh, 284 (38500), 289 (37500), 295 (33500), 302 (69900), 316 (19800) sh, 322 (27500) sh, 329 (38200), 335 (50100), 351 (70100), 371 (6110), 334 (5630), 7890 (384), 398 (4720) sh, 403 (7090) sh, 407 (11300), 603 (287) sh, 645 (438), 707 (433), 791 (173).

17 Darstellung von 1,2,3-Triethinylazulen (65)

Zu einer Lösung von 116 mg (0.25 mmol) 1,2,3-Tris(trimethylsilylethinyl)azulen (**64**) in 30 ml Methanol gibt man 0.8 ml (0.8 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und läßt 1 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Ether 10:1. Aus der blauen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 35 mg (70%) 1,2,3-Triethinylazulen (**65**) als extrem luft- und temperaturempfindliche, grünblaue Kristalle vom Schmelzpunkt 77 - 78 °C (Zers.), die sich schnell zu einer schwarzen, unlöslichen Substanz zersetzen. Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

$C_{16}H_8$ (200.240):

Massenspektrum (FI):

m/z (%) = 200 (100) [M^+]

FT-IR-Spektrum (Dichlormethan):

$\tilde{\nu}$ = 3303 cm^{-1} (-C≡C-H), 2953 (C-H), 2927 (C-H), 2855 (C-H), 2098 (-C≡C-), 1601, 1569, 1452, 1429, 654, 590.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H = 3.63 (s, 2 H, 1/3-C≡C-H)
3.90 (s, 1 H, 2-C≡C-H)
7.35 (dd, $^3J_1$ = 9.5 Hz, $^3J_2$ = 9.5 Hz, 2 H, 5/7-H)
7.68 (tt, $^3J_1$ = 9.9 Hz, $^5J_2$ = 1.0 Hz, 1 H, 6-H)
8.50 (d, ^3J = 9.3 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 77.65 (d, ^2J = 50.1 Hz, -***C***≡C-H/C-1/3), 78.82 (d, ^2J = 78.82 Hz, ***C***≡C-H/C-2), 84.17 (d, ^1J = 252.0 Hz, C≡***C***-H/C-1/3), 89.18 (d, ^2J = 50.1 Hz, C≡***C***-H/C-2), 112.13 (m, C-1/3), 127.12 (dd, $^1J_1$ = 157.2 Hz, $^2J_2$ = 10.5 Hz, C-5/7), 134.21 (m, C-2), 137.63 (dd, $^1J_1$ = 156.1 Hz, $^2J_2$ = 10.5 Hz, C-4/8), 140.61 (dt, $^1J_1$ = 168.3 Hz, $^2J_2$ = 10.9 Hz, C-6), 141.72 (m, C-4a/8a).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 231 nm, 253, 271, 276, 284, 287, 318 sh, 323, 339, 359, 371, 377, 388, 393, 578, 580, 615, 672, 692, 708 sh, 748, 774.

18 Darstellung von 5,7-Bis[(1‘,1‘-dibrom)ethen-2‘-yl]azulen (74)

Zu einer Lösung von 3.15 g (12.0 mmol) Triphenylphosphan in 40 ml Dichlormethan wird bei 0 °C eine Lösung von 1.99 g (6.0 mmol) Tetrabrommethan in 20 ml Dichlormethan getropft und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Dann tropft man langsam eine Lösung von 279 mg (1.50 mmol) 5,7-Diformylazulen[65,66] (**73**) in 20 ml Dichlormethan bei 0 °C dazu, läßt noch 1 h bei dieser Temperatur rühren und filtriert dann die Reaktionsmischung über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan. Nach Entfernung des Lösungsmittel i. Vak. chromatographiert man den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Pentan. Aus der blauen Hauptfraktion erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei -50 °C

520 mg (70% d. Th.) des 5,7-Bis[(1‘,1‘-dibrom)ethen-2‘-yl]azulens (**74**) als stahlblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 90 - 91 °C (Zers.).

$C_{14}H_8Br_4$ (495.83):

Ber.:	C 33.91	H 1.63
Gef.:	C 33.94	H 1.51.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 500, 498, 496, 494, 492 (7, 31, 52, 34, 8) [M^+], 338, 336, 334 (12, 28, 14) [M^+-2Br], 256, 254 (7, 6) [M^+-3Br], 176 (100) [$C_{14}H_8^+$], 150 (35) [$C_{12}H_6^+$], 126 (21) [$C_{10}H_6^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 1410 cm^{-1}, 1053, 965, 944, 914, 764, 630, 561, 358.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	7.50	(d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, 1/3-H)
	7.61	(s, 1 H, 6-H)
	7.67	(s, 2 H, =CH)
	7.92	(d, ^3J = 3.8 Hz, 1 H, 2-H)
	8.38	(d, ^5J = 1.5 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 91.51 (C_{quart}), 121.94 (CH), 128.97 (C_{quart}), 137.15 (CH), 137.83 (CH), 138.60 (C_{quart}), 138.72 (CH), 139.87 (CH).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 233 (18900), 293 (50900), 298 (51200), 390 (11600), 533 (229) sh, 554 (334) sh, 574 (440), 596 (595), 618 (600), 651 (688), 680 (395), 721 (385).

19 Darstellung von 5,7-Diethinylazulen (75)

Zu einer Lösung von 434 mg (4.30 mmol) Di-2-propylamin in 5 ml THF tropft man bei -90 °C 1.7 ml (4.3 mmol) einer 2.5 N Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan und läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Nachdem man wieder auf -90 °C abgekühlt hat, tropft man langsam eine Lösung von 327 mg (0.66 mmol) 5,7-Bis[(1‘,1‘-dibrom)ethen-2‘-yl]azulen (**74**) in 10 ml wasserfreiem THF zu der Reaktionslösung und läßt auf -30 °C erwärmen. Dann hydrolysiert man mit 10 ml gesättigter, wäßriger Ammoniumchloridlösung und versetzt mit 30 ml Ether. Anschließend trennt man die Phasen, trocknet die Organische Phase mit Magnesiumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak.. Der Rückstand wird über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Pentan chromatographiert, wobei man eine blaugrüne Zone isolieren kann. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man daraus 100 mg (86% d. Th.) des 5,7-Diethinylazulens (**75**) als grünblaue luftempfindliche Kristalle vom Schmelzpunkt 81 - 82 °C. Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Für $C_{14}H_8$ berechnete Masse: 176.0626
Experimentell ermittelte Masse: 176.0639.

Massenspektrum (EI; 70 eV):
m/z (%) = 176 (100) [M^+], 150 (9) [M^+-C_2H_2], 126 (9) [M^+-C_4H_2], 88 (7) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):
$\tilde{\nu}$ = 3305 cm^{-1} (-C≡C-H), 3264 (CH), 2088 (-C≡C-),

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	3.12	(s, 2 H, -C≡C-H)
	7.45	(d, ^3J = 3.8 Hz, 2 H, 1/3-H)
	7.92	(t, ^3J = 3.8 Hz, 1 H, 2-H)
	8.01	(t, ^5J = 1.4 Hz 1 H, 6-H)
	8.45	(d, ^5J = 1.4 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 76.04 [d, ^1J = 252.3 Hz, C≡**C**-H], 86.80 [dt, ^2J = 49.6 Hz, ^3J = 6.8 Hz, **C**≡C-H], 115.79 (m, C-5/7), 122.31 (dm, ^1J = 170.7 Hz, C-1/3), 138.55 (m, C-4a/8a), 139.13 (dt, ^1J = 165.0 Hz, ^3J = 4.5 Hz, C-6), 140.20 (m, C-4/8), 143.77 (dt, ^1J = 158.0 Hz, ^3J = 9.0 Hz, C-2).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 256 nm, 284, 293, 301, 306 sh, 315, 319, 340 sh, 348, 353, 357, 363, 369, 375, 382, 533, 554, 576, 599, 620, 652, 684, 702, 724.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 258, 286, 296, 321, 353, 366, 384, 555, 577, 600, 618, 652, 677, 721.

20 *Eglington*-Kupplung von 1,3-Diethinylazulen (41)

Zu einer siedenden Suspension von 835 mg (4.60 mmol) Kupfer(II)-acetat in 1500 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Pyridin/Methanol/Ether im Verhältnis 1:1:4 tropft man innerhalb 4 h eine Lösung von 352 mg (2.00 mmol) 1,3-Diethinylazulen (**41**) in 40 ml Ether und erhitzt das tiefgrüne Reaktionsgemisch anschließend noch 2 h zum Sieden, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet. Nach Zugabe von 300 ml Wasser saugt man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Dichlormethan und trocknet i. Vak.. Man erhält 180 mg eines braunen, amorphen Pulvers, dessen Charakterisierung aufgrund dessen Unlöslichkeit nicht gelang.

21 Gemischte *Eglington*-Kupplung von 1,3-Diethinylazulen (41) mit Phenylacetlyen (48)

Zu einer siedenden Suspension von 2.25 g (12.4 mmol) Kupfer(II)-acetat in 70 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Pyridin/Methanol/Ether im Verhältnis 1:1:4 tropft

man innerhalb 1 h eine Mischung von 176 mg (1.00 mmol) 1,3-Diethinylazulen (**41**) und 1.02 g (10.0 mmol) Phenylacetylen (**48**) in 30 ml Ether und läßt das tiefgrüne Reaktionsgemisch anschließend noch 10 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan (2:1) chromatographiert. Man kann eine UV-aktive und eine grüne Zone eluieren:

Zone 1:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 700 mg (69% d. Th.) 1,4-Diphenylbuta-1,3-diin (**85**) als farblose Kristalle, dessen spektroskopischen Daten mit den in der Literatur beschriebenen übereinstimmen.[167]

Zone 2:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein grüner, kristalliner Rückstand, der aus *n*-Hexan umkristallisiert wird. Man erhält 70 mg (17% d. Th.) des 1,3-Bis[4-(phenyl)buta-1,3-diinyl]azulens (**84**) als olivgrüne, metallisch glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 173 - 174 °C (Zers.).

$C_{30}H_{16}$ (376.46):

Ber.:	C 95.72	H 4.28
Gef.:	C 95.56	H 4.42.

Massenspektrum (EI; 70 eV):
m/z (%) = 376 (100) [M^+], 188 (12) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):
$\tilde{\nu}$ = 2199 cm^{-1} (-C≡C-), 2137 (-C≡C-), 1592, 1571, 1511, 1489, 1452, 1440, 1397, 1358, 1288, 747, 739, 683.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2):

δ_H =	7.31-7.44	(m, 8 H, 5/7- und Phenyl-H)
	7.53-7.58	(m, 4 H, Phenyl-H)
	7.76	(t, ^3J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
	8.11	(s, 1 H, 2-H)
	8.59	(d, ^3J = 9.4 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 74.63 (-C≡C-), 77.24 (-C≡C-), 78.64 (-C≡C-), 82.91 (-C≡C-), 109.21 (C-1/3), 122.18 (C-1'), 127.29 (CH), 128.58 (CH), 129.16 (CH), 132.52 (CH), 137.84 (CH), 140.88 (C-H), 143.63 (CH), 144.10 (C-4/8a).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 249 nm (52400), 262 (50300), 272 (45100) sh, 293 (40800), 337 (61600), 346 (60000), 374 (31300), 416 (14200), 439 (14500), 583 (481), 616 (550), 665 (418), 758 (81).

22 Gemischte *Eglington*-Kupplung von 1,3-Diethinylazulen (41) mit 1-Ethinylazulen (24)

Zu einer Suspension von 1.55 g (8.5 mmol) Kupfer(II)-acetat in 50 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Pyridin/Methanol/Ether im Verhältnis 1:1:4 tropft man innerhalb 3 h eine Mischung von 100 mg (0.57 mmol) 1,3-Diethinylazulen (**41**) und 0.87 g (5.7 mmol) 1-Ethinylazulen (**24**) in 20 ml Ether und läßt das tiefgrüne Reaktionsgemisch anschließend noch 7 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan (2:1) chromatographiert. Man kann eine grüne Zone eluieren, aus der man nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 220 mg (26% d. Th.) des 1,4-Bis(azulen-1-yl)buta-1,3-diins (**11**) als grünschwarze Nadeln vom Schmelzpunkt 215 - 217 °C (Zers.) erhält. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Butadiins **11** ist es

besser, den erhaltenen Rückstand ohne Chromatographie aus Dichlormethan/*n*-Hexan umzukristallisieren.

$C_{24}H_{14}$ (302.38):

Ber.:	C 95.33	H 4.67
Gef.:	C 94.64	H 4.86.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 302 (100) [M^+], 151 (13) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2959 cm^{-1} (C-H), 2925 (C-H), 2855 (C-H), 2127 (-C≡C-), 1572, 1451, 1395, 1261, 1096, 1015, 805, 784, 733, 571.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	7.26	(dd, $^3J_1$ = 9.9 Hz, $^3J_2$ = 9.9 Hz, 2 H, 5-H)
	7.30	(d, ^3J = 4.1 Hz, 2 H, 3-H)
	7.34	(dd, $^3J_1$ = 9.9 Hz, $^3J_2$ = 9.9 Hz, 2 H, 7-H)
	7.67	(dd, $^3J_1$ = 9.9 Hz, $^3J_2$ = 9.9 Hz, 2 H, 6-H)
	8.04	(d, ^3J = 4.1 Hz, 2 H, 2-H)
	8.31	(d, ^3J = 9.6 Hz, 2 H, 4-H)
	8.68	(d, ^3J = 9.7 Hz, 2 H, 8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 79.51 (-C≡C-), 79.95 (-C≡C-), 109.54 (C-1), 118.42 (C-3), 125.21 (C-5), 126.00 (C-7), 137.08 (C-4), 138.09 (C-8), 139.69 (C-6), 140.54 (C-2), 142.28 (C-4a), 143.43 (C-8a).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 235 nm (42800), 259 (29400), 288 (44800), 308 (39100), 320 (38500), 327 (40000), 393 (23800) sh, 407 (29900), 414 (30100), 423 (26600) sh, 451 (27000), 578 (938) sh, 603 (1010), 650 (726) sh.

23 Darstellung von 1,4-Bis(azulen-1-yl)buta-1,3-diin (11)

Zu einer siedenden Suspension von 800 mg (4.37 mmol) Kupfer(II)-acetat in 50 ml eines Lösungsmittelgemischs aus Pyridin/Methanol/Ether im Verhältnis 1:1:4 wird langsam eine Lösung von 304 mg (2.0 mmol) 1-Ethinylazulen (**24**) in 5 ml Ether getropft und noch 5 h am Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand mit Dichlormethan auf und wäscht dreimal mit jeweils 50 ml 2 N Salzsäure. Nachdem man die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet hat, entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand aus Dichlormethan/*n*-Hexan um. Man erhält 210 mg (70% d. Th.) des 1,4-Bis(azulen-1-yl)buta-1,3-diins (**11**), dessen spektroskopischen Daten mit denen einer nach Versuch 22 erhaltenen authentischen Probe übereinstimmen.

24 Darstellung von 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (90)

Zu einer Suspension aus 1.17 g (3.08 mmol) 1,3-Diiodazulen[55] (**42**), 47 mg (0.24 mmol) Kupfer(I)-iodid und 86 mg (0.12 mmol) Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid in 25 ml Triethylamin werden bei Raumtemperatur 302 mg (3.08 mmol) Trimethylsilylacetylen getropft und 2 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Dabei können drei blaue Zonen isoliert werden:

Zone 1:

Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. liefert 390 mg (33% d. Th.) 1,3-Diiodazulen (**42**) zurück.

Zone 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak erhält man 590 mg (55% d. Th.) des 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulens (**90**) als grünblaues Öl, welches aus *n*-Pentan als blaugrüne, filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 40 - 42 °C (Zers.) kristallisiert.

$C_{15}H_5ISi$ (350.27):

Ber.:	C 51.44	H 4.32
Gef.:	C 51.43	H 4.13.

Massenspektrum (EI; 70eV):

m/z (%) = 350 (100) [M^+], 335 (90) [M^+-CH_3], 223 (4) [M^+-I], 193 (15), 167 (13), 165 (12).

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2956 cm^{-1} (C-H), 2897 (C-H), 2135 (-C≡C-), 1572, 1427, 1355, 1247, 1087, 890, 840 ($SiMe_3$), 760, 742, 699, 645.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.24	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	7.18-7.28	(m, 2 H, 5/7-H)
	7.61	(t, ^3J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
	7.96	(s, 1 H, 2-H)
	8.12	(dd, ^3J = 9.8 Hz, ^4J = 0.8 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.40	(dd, ^3J = 9.7 Hz, ^4J = 0.9 Hz, 1 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR ($CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 0.41 [qsept, ^1J = 120.0 Hz, ^3J = 2.0 Hz, $Si(CH_3)_3$], 74.33 (d, ^2J = 7.0 Hz, C-1), 99.75 [m, -C≡***C***-$Si(CH_3)_3$], 99.97 [d, ^3J = 2.4 Hz, -***C***≡C-$Si(CH_3)_3$], 112.37 (m, C-3), 125.24 (dd, ^1J = 157.6 Hz, ^2J = 10.4 Hz, C-5/7), 125.59 (dd, ^1J = 157.6 Hz, ^2J = 10.4 Hz, C-5/7), 136.18 (dd, ^1J = 155.6 Hz, ^2J = 10.4 Hz, C-4/8), 139.64 (dt, ^1J = 153.6 Hz, ^2J = 10.7 Hz, C-6), 139.65 (dd, ^1J = 153.8 Hz, ^2J = 10.7 Hz, C-4/8), 140.51 (m, C-4a/8a), 142.33 (m, C-4a/8a), 146.15 (d, ^1J = 173.0 Hz).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 247 nm, 270, 308, 321, 360, 377, 388 sh, 395, 613, 658, 738.

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 228 nm (22100), 247 (30700), 270 (18000), 293 (15700) sh, 298 (19700) sh, 304 (25100), 309 (27800), 316 (26000), 322 (29800), 345 (2740), 351 (3340), 360 (4940), 366 (4780), 369 (5080), 375 (7730), 377 (7280) sh, 385 (6720), 389 (6520), 395 (12700), 580 (255) sh, 603 (295) sh, 626 (341), 657 (277), 688 (267), 730 (102), 771 (87).

Zone 3:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. werden 120 mg (12% d. Th.) des 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)azulens (**40**) isoliert, dessen spektroskopischen Daten mit denen einer nach Versuch 3 erhaltenen authentischen Probe übereinstimmen.

25 Darstellung von 3-Ethinyl-1-iodazulen (88)

Zu einer Lösung von 0.74 g (2.1 mmol) 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**90**) in 30 ml Methanol werden bei Raumtemperatur 2.2 ml (2.2 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung gegeben. Nach 3 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan

chromatographiert. Aus der türkisblauen breiten Zone erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 0.56 g (95% d. Th.) des 3-Ethinyl-1-iodazulens (**88**) als tiefblaue Kristalle vom Schmelzpunkt 80 - 82 °C (Zers.).

$C_{12}H_7I$ (278.09):

Ber.:	C 51.83	H 2.54
Gef.:	C 51.88	H 2.50.

Massenspektrum (EI; 70eV):

m/z (%) = 278 (100) [M^+], 151 (35) [M^+-I], 127 (5) [I^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3253 cm^{-1} (-C≡C-H), 2081 (-C≡C-), 1576, 1447, 1403, 1387, 1367, 1285, 991, 870, 805, 740, 702, 688, 623, 585.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	3.53	(s, 1 H, -C≡C-H)
	7.28-7.38	(ps.q, J = 9.8 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.70	(t, ^3J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
	8.06	(s, 1 H, 2-H)
	8.24	(d, ^3J = 9.7 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.52	(d, ^3J = 9.7 Hz, 1 H, 4/8-H).

75.40 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$,^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 74.13 (d, ^2J = 6.7 Hz, C-1), 78.92 (dd, ^2J = 49.9 Hz, ^3J = 2.6 Hz, -**C**≡C-H), 82.43 (d, ^1J = 251.2 Hz, -C≡**C**-H), 111.16 (m, C-3), 125.40 (dd, ^1J = 157.8 Hz, ^2J = 10.4 Hz, C-5/7), 125.73 (dd, ^1J = 157.7 Hz, ^2J = 10.4 Hz, C-5/7), 136.11 (dd, ^1J = 155.4 Hz, ^2J = 11.0 Hz, C-8), 139.76 (dd, ^1J = 154.2 Hz, ^2J = 10.7 Hz, C-4), 139.82 (dt, ^1J = 154.1 Hz, ^2J = 10.5 Hz, C-6), 140.56 (m, C-4a/8a), 142.55 (m, C-4a/8a), 146.27 (d, ^1J = 173.0 Hz, C-2).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 243 nm (27500), 264 (14400), 274 (13000), 287 (16000) sh, 292 (18700) sh, 298 (24500) sh, 303 (28600), 309 (27800), 316 (35200), 341 (2430) sh, 346 (2860) sh, 355 (4120), 360 (4430), 369 (7050), 379 (5880), 383 (5820), 389 (11800), 555 (205) sh, 575 (265) sh, 596 (303) sh, 611 (336) sh, 617 (355), 623 (344) sh, 651 (297), 672 (281), 680 (294), 723 (116), 759 (112).

26 *Sonogashira*-Kupplung von 3-Ethinyl-1-iodazulen (88)

Zu einer Suspension aus 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid in 50 ml Triethylamin tropft man innerhalb 3 h bei Raumtemperatur eine Lösung von 556 mg (2.00 mmol) 3-Ethinyl-1-iodazulen (**88**) in 15 ml Triethylamin und läßt die grünbraune Suspension anschließend noch 10 min rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak.. Man erhält einen braunschwarzen Rückstand, der aufgrund seiner Schwerlöslichkeit nicht charakterisiert werden konnte.

27 *Sonogashira*-Kupplung von 3-Ethinyl-1-iodazulen (88) mit 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (90)

Zu einer sorgfältig entgasten Suspension aus 144 mg (0.21 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 76 mg (0.42 mmol) Kupfer(I)-iodid in 30 ml Triethylamin tropft man innerhalb 1 h bei Raumtemperatur eine Mischung aus 695 mg (2.50 mmol) 3-Ethinyl-1-iodazulen (**88**) und 350 mg (1.00 mmol) 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**90**) in 25 ml Triethylamin und läßt die grünbraune Suspension anschließend noch 20 min rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan 2:1. Dabei lassen sich eine blaue und zwei grüne Zonen eluieren:

Zone 1:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 90 mg (26% d. Th.) 1-Iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**90**) zurück.

Zone 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak erhält man 150 mg (30% d. Th. bzgl. **90**) des 1-(1-Iodazulen-3-yl)-2-[1-(trimethylsilylethinyl)azulen-3-yl]acetylen (**91**) als grünbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 144 - 145 °C (Zers.).

$C_{27}H_{21}ISi$ (500.45):

Ber.:	C 64.80	H 4.23
Gef.:	C 64.92	H 4.18.

Massenspektrum (EI; 70eV):

m/z (%) = 500 (100) [M^+], 485 (12) [M^+-CH_3], 243 (18).

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} (C-H), 2923 (C-H), 2858 (C-H), 2139 (-C≡C-), 1571, 1413, 1395, 1365, 1288, 1247, 923, 841, 759, 733, 568.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.34	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	7.26-7.34	(m, 4 H, 5/7/5'/7'-H)
	7.68	(ps.t, ^3J = 9.9 Hz, 2 H, 6-H)
	8.13	(s, 1 H, 2 o. 2'-H)
	8.15	(s, 1 H, 2 o. 2'-H)
	8.21	(d, ^3J = 9.7 Hz, 1 H, 4/8 o. 4'/8'-H)
	8.50	(d, ^3J = 9.7 Hz, 1 H, 4/8 o. 4'/8'-H)
	8.59-8.64	(m, 2 H, 4/8 o. 4'/8'-H).

75.40 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$,^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.44 [$Si(CH_3)_3$], 74.84 (C_{quart}), 88.92 (-C≡C-), 90.19 (-C≡C-), 99.14 (-C≡C-), 100.49 (-C≡C-), 110.70 (C_{quart}), 111.04 (C_{quart}), 113.20 (C_{quart}), 125.00 (CH), 125.39 (CH), 125.73 (CH), 125.79 (CH), 136.32 (CH), 137.18 (CH), 137.26 (CH), 139.71 (CH), 139.82 (CH), 140.08 (CH), 140.75 (C_{quart}), 141.48 (C_{quart}), 141.86 (CH), 142.63 (C_{quart}), 145.68 (CH).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 228 nm sh, 253, 281, 306, 314 sh, 318 sh, 330, 394 sh, 411, 419 sh, 431 sh, 446, 613, 642, 655, 695, 728, 824.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 253 nm (44000), 284 (54500), 305 (46100), 317 (41900), 329 (39500), 419 (19100), 432 (18600), 456 (17400), 638 (925).

<u>Zone 3:</u>

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak verbleiben 70 mg (11% d. Th. bzgl. **90**) des 3-{[1-(trimethylsilyethinyl)azulen-3-yl]ethinyl}-1-[(1-iodazulen-3-yl)ethinyl]azulen (**92**) als schwarze Kristalle, die sich ab ca. 130 °C langsam zersetzen aber bis 230 °C nicht schmelzen.

$C_{39}H_{27}ISi$ (650.63):

Ber.:	C 72.00	H 4.18
Gef.:	C 71.30	H 4.12.

Massenspektrum (EI; 70eV):

m/z (%) = 650 (100) [M^+], 524 (15) [MH^+-I], 325 (4) [M^{2+}], 73 (15) [$SiMe_3^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} (C-H), 2923 (C-H), 2851 (C-H), 2139 (-C≡C-), 1569, 1448, 1404, 1391, 1359, 1287, 1248, 941, 866, 844, 736.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.34	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	7.28-7.37	(m, 6 H, 5/7-H)
	7.67-7.74	(m, 3 H, 6-H)
	8.16	(s, 1 H, 2-H)
	8.19	(s, 1 H, 2-H)
	8.24	(d, ^{3}J = 9.6 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.27	(s, 1 H, 2-H)
	8.52	(d, ^{3}J = 9.6 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.64-8.69	(m, 4 H, 4/8-H).

75.40 MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$,^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.42 [$Si(CH_3)_3$], 74.85 (C_{quart}), 89.10 (-C≡C-), 89.37 (-C≡C-), 89.70 (-C≡C-), 90.27 (-C≡C-), 98.50 (-C≡C-), 100.50 (-C≡C-), 110.69 (C_{quart}), 111.11 (C_{quart}), 111.40 (C_{quart}), 111.93 (C_{quart}), 113.24 (C_{quart}), 125.02 (CH), 125.40 (CH), 125.54 (CH), 125.71 (CH), 125.77 (CH), 136.37 (CH), 137.29 (CH), 139.74 (CH), 139.84 (CH), 140.08 (CH), 140.20 (CH), 140.78 (C_{quart}), 141.33 (CH), 141.53 (C_{quart}), 141.71 (CH), 141.93 (C_{quart}), 142.63 (C_{quart}), 145.72 (CH). Die übrigen Signale sind verdeckt.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 251 nm (59900) sh, 292 (75500), 328 (64500), 415 (37000), 450 (30400), 643 (1460).

28 Darstellung von 1,3-Bis[(3-ethinylazulen-1-yl)-ethinyl]azulen (93)

Zu einer sorgfältig entgasten Suspension von 580 mg (3.26 mmol) 1,3-Diethinylazulen (**41**), 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 15 mg (0.08 mmol) Kupfer(I)-iodid in 50 ml Diisopropylamin tropft man innerhalb 5 h eine Lösung von 380 mg (1.0 mmol) 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) in 100 ml Diisopropylamin. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den braunschwarzen Rückstand in Dichlormethan auf und filtriert adsorptiv über Aluminiumoxid (B II-III). Aus der tiefgrünen Lösung erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Dichlormethan 50 mg (11% d. Th) des 1,3-Bis[(3-ethinylazulen-1-yl)ethinyl]azulens (**93**) als braune Kristalle, die an der Luft und in Lösung sich zu einem unlöslichen, braunschwarzen Pulver, das nicht charakterisiert werden kann, zersetzen.

$C_{38}H_{20}$ (476.58):

Massenspektrum (FD; 0-20 mA):

m/z (%) = 476 (100) [M^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3287 cm^{-1} (C≡C-H), 2094 (-C≡C-), 1448, 1290, 870, 737, 655.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2):

δ_H =	3.56	(s, 2 H, -C≡C-H)
	7.34-7.45	(m, 6 H, 5/7-H)
	7.74-7.81	(m, 3 H, 6-H)
	8.17	(s, 2 H, 2-H)
	8.27	(s, 1 H, 2-H)
	8.58	(d, ^3J = 9.5 Hz, 2 H, 4/8-H)
	8.69-8.78	(m, 4 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 79.35 (-**C**≡C-H), 82.08 (-C≡**C**-H), 89.66 (-C≡C-), 109.66 (C-1/1'/3/3'), 111.23 (C-1/1'/3/3'), 111.62 (C-1/1'/3/3'), 126.09 (CH), 126.34 (CH), 137.39 (CH), 137.65 (CH), 137.81 (CH), 140.78 (C-H), 141.33 (C_{quart}), 141.64 (C_{quart}), 142.01 (CH), 147.97 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 247 nm, 293, 325, 415, 453 sh, 633.

29 Darstellung von 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylen (10)

Zu einer aus 128 mg (1.00 mmol) Azulen (**5**) und 245 mg (1.0 mmol) N-Iodsuccinimid nach Versuch 4 hergestellten Lösung von 1-Iodazulen (**43**) und 1,3-Diiodazulen[55] (**42**) im Verhältnis 5:1 in 25 ml Triethylamin gibt man 28 mg (0.04 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 15 mg (0.08 mmol) Kupfer(I)-iodid und tropft anschließend innerhalb 30 min eine Lösung von 152 mg (1.0 mmol) 1-Ethinylazulen (**24**) in 15 ml Triethylamin dazu. Nachdem man noch 8 h bei Raumtemperatur gerührt hat, wird über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan adsorptiv filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Anschließende Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan 2:1 liefert eine blaue und eine grüne Zone:

Zone 1:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 40 mg eines Gemisches aus 1-Iodazulen (**43**) und 1,3-Diiodazulen (**42**) zurück.

Zone 2:

Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. liefert 110 mg (40% d. Th.) des 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**) als dunkelgrüne, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 158 - 160 °C. Umkristallisieren aus *n*-Pentan liefert röntgenfähige Einkristalle.

$C_{22}H_{14}$ (278.35):

Ber.:	C 94.93	H 5.07
Gef.:	C 95.07	H 4.88.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 278 (100) [M^+], 250 (5) [M^+-C_2H_4], 139 (12) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 1570 cm^{-1},1450, 1420, 1393, 1288, 988, 941, 872, 780, 734, 672, 572, 542.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	7.20	(t, ^3J = 9.8 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.27	(t, ^3J = 9.8 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.39	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 3-H)
	7.64	(t, ^3J = 9.9 Hz, 2 H, 6-H)
	8.12	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2-H)
	8.30	(d, ^3J = 9.6 Hz, 2 H, 4-H)
	8.75	(d, ^3J = 9.6 Hz, 2 H, 8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 90.30 (-C≡C-), 111.90 (C-1), 117.96 (C-3), 123.81 (C-5/7), 124.49 (C-5/7), 136.66 (C-4), 137.28 (C-8), 138.78 (C-6), 139.41 (C-2), 140.80 (C-4a), 141.49 (C-8a).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 276 (43000), 287 (33800) sh, 37400 (309), 318 (36200), 392 (18400) sh, 410 (21600), 422 (21600), 446 (23400), 623 (811).

30 Darstellung von 1,4-Bis[(azulen-1-yl)ethinyl]benzol (115)

Zu einer Suspension aus 330 mg (1.0 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**113**), 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid in 30 ml Triethylamin wird eine Lösung von 304 mg (2.00 mmol) 1-Ethinylazulen (**24**) in 10 ml Triethylamin getropft und die grüne Reaktionsmischung 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach adsorptiver Filtration über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus siedendem *n*-Hexan oder Cyclohexan um. Man erhält 250 mg (66% d. Th.) des 1,4-Bis[(azulen-1-yl)ethinyl]benzols (**115**) als dunkelblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 197 - 199 °C (Zers.).

$C_{30}H_{18}$ (378.47):

Ber.:	C 95.21	H 4.79
Gef.:	C 94.91	H 4.97.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 378 (100) [M^+], 189 (19) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2191 cm^{-1} (-C≡C-), 1570, 1393, 831, 792, 776, 737, 577, 539.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	7.24	(t, ^3J = 9.6 Hz, 2 H, 5-H)
	7.27	(t, ^3J = 9.6 Hz, 2 H, 7-H)
	7.35	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 3-H)
	7.61	(s, 4 H, Phenyl-H)
	7.67	(t, ^3J = 9.6 Hz, 2 H, 6-H)
	8.07	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2-H)
	8.31	(d, ^3J = 9.6 Hz, 2 H, 4-H)
	8.67	(d, ^3J = 9.6 Hz, 2 H, 8-H).

75.45-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 87.89 (-C≡C-), 94.28 (-C≡C-), 110.61 (C-1/3 o. 1'), 118.04 (CH), 123.42 (C-1/3 o. 1'), 124.26 (CH), 124.93 (CH), 131.30 (CH), 136.58 (CH), 137.48 (CH), 138.92 (CH), 139.55 (CH), 141.39 (C_{quart}), 141.69 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 249 nm (40000), 273 (32100), 289 (36700), 296 (38200), 305 (40900), 319 (33500), 334 (33100), 341 (33600), 408 (47400) sh, 415 (51200), 435 (46100), 580 (897), 603 (963), 650 (688), 730 (143).

31 Darstellung von 9,10-Bis[(azulen-1-yl)ethinyl]anthracen (116)

Zu einer Suspension aus 430 mg (1.00 mmol) 9,10-Diiodanthracen (**114**)[122], 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid in 30 ml Triethylamin wird eine Lösung von 304 mg (2.00 mmol) 1-Ethinylazulen (**24**) in 10 ml Triethylamin getropft und die rotgrüne Reaktionsmischung 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird dieser mehrmals aus siedendem Dichlormethan umkristallisiert. Man erhält 300 mg (63% d. Th.) des 9,10-Bis[(azulen-1-yl)ethinyl]anthracens (**116**) als dunkelgrüne, extrem schwerlöslicher Nadeln, die bis 270 °C nicht schmelzen. Eine analysenreine Probe konnte trotz mehrmaligem Umkristallisierens nicht erhalten werden. Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **116** konnte kein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

$C_{38}H_{22}$ (478.59):

Ber.:	C 95.37	H 4.63
Gef.:	C 94.16	H 4.59.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 478 (100) [M^+], 189 (4) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2176 cm^{-1} (-C≡C-), 1390, 1368, 779, 761, 730, 633.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2):

δ_H =	7.35	(t, ^3J = 9.8 Hz, 2 H, 6'-H)
	7.42-7.50	(m, 4 H, 3' u. 5'-H)
	7.73-7.76	(m, 4 H, 2/3/6/7-H)
	8.28	(d, ^3J = 4.1 Hz, 2 H, 2'-H)
	8.43	(d, ^3J = 9.4 Hz, 2 H, 4'-H)
	8.89-8.96	(m, 6 H, 1/4/5/8/8'-H)

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 237 nm, 260 sh, 287, 305 sh, 317, 327, 375, 401, 505, 531, 614 sh, 670 sh.

32 Darstellung von 1,3-Bis[(azulen-1-yl)ethinyl]azulen (117)

Zu einer Suspension aus 380 mg (1.0 mmol) 1,3-Diiodazulen[55] (**42**), 32 mg (0.17 mmol) Kupfer(I)-iodid und 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid in 30 ml Triethylamin tropft man innerhalb 1 h eine Lösung von 360 mg (2.37 mmol) 1-Ethinylazulen (**24**) in 20 ml Triethylamin und läßt noch 5 h bei Raumtemperatur rühren. Dann filtriert man die tiefdunkelgrüne Suspension über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den braunschwarzen Rückstand aus Dichlormethan/*n*-Hexan um. Man erhält 250 mg (58% d. Th.) 1,3-Bis[(azulen-1-yl)ethinyl]azulen (**117**) als braune bis schwarzblaue, glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 228 - 230 °C (Zers.).

$C_{34}H_{20}$ (428.53):

Ber.:	C 95.30	H 4.70
Gef.:	C 95.15	H 4.38.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 428 (100) [M^+], 214 (18) [M^+/2].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 1565, 1395, 1352, 1283, 995, 943, 867, 777, 733, 575.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	7.25	(t, ^3J = 9.7 Hz, 2 H, 5'/7'-H)
	7.29	(t, ^3J = 9.9 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.30	(t, ^3J = 9.8 Hz, 2 H, 5'/7'-H)
	7.39	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 3'-H)
	7.66	(t, ^3J = 10.0 Hz, 2 H, 6'-H)
	7.67	(t, ^3J = 9.6 Hz, 1 H, 6-H)
	8.12	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2'-H)
	8.29	(s, 1 H, 2-H)
	8.32	(d, ^3J = 9.3 Hz, 2 H, 4'-H)
	8.69	(d, ^3J = 9.7 Hz, 2 H, 8' o. 4/8-H)
	8.76	(d, ^3J = 9.7 Hz, 2 H, 8' o. 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 89.34 (-C≡C-), 90.39 (-C≡C-), 111.42 (C-1/3 o. 1'), 111.77 (C1/3 o. 1'), 117.90 (CH), 123.86 (CH), 124.53 (CH), 125.12 (CH), 136.55 (CH), 137.11 (CH), 137.26 (CH), 138.75 (CH), 139.37 (CH), 139.95 (CH), 140.87 (C_{quart}), 141.15 (C_{quart}), 141.47 (CH).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 282 nm (60100), 294 (51900) sh, 308 (52000), 324 (50500), 406 (39800), 435 (32600) sh, 625 (1250).

33 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (119)

Zu einer Lösung von 368 mg (2.00 mmol) 6-*tert*-Butylazulen (**118**)[91] in 50 ml Dichlormethan gibt man 900 mg (4.00 mmol) N-Iodsuccinimid und läßt 3 h bei 0 °C

rühren. Anschließend filtriert man adsorptiv über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Aus der breiten, blauen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 600 mg (69% d. Th.) 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) als dunkelgrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 94 - 96 °C (Zers.).

$C_{14}H_{14}I_2$ (436.07):

Ber.:	C 38.56	H 3.24
Gef.:	C 39.21	H 3.26.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 436 (100) [M^+], 421 (14) [M^+-CH_3], 309 (10) [M^+-I], 182 (5) [M^+-2 I], 168 (33), 57 (28) [$C_4H_9^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} (CH), 1586, 1468, 1391, 1303, 1251, 1060, 915, 849, 768, 577.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.46	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.51	(d, ^3J = 11.1 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.90	(s, 1 H, 2-H)
	8.11	(d, ^3J = 10.0 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.93 [C(**<u>C</u>**H_3)$_3$], 39.06 [**<u>C</u>**(CH_3)$_3$], 73.93 (C-1), 124.00 (C-5/7), 137.87 (C-4/8), 139.49 (C-4a/8a), 148.15 (C-2), 163.74 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 242 (21700) nm, 282 (16900), 302 (35200), 311 (43400), 333 (3570), 345 (4230), 350 (5090), 359 (5410), 377 (5180), 591 (386), 625 (346), 698 (119).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 242 nm (19100), 280 (18700), 300 (33000), 311 (41900), 335 (3080), 345 (3830), 351 (4880), 360 (6060), 369 (3270), 378 (6780), 599 (344), 620 (305), 630 (295), 650 (291), 685 (133) sh, 697 (112) sh, 725 (95).

34 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis(trimethylsilyl-ethinyl)azulen (120)

Zu einer Suspension aus 872 mg (2.00 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**), 112 mg (0.16 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 61 mg (0.08 mmol) Kupfer(I)-iodid in 55 ml Triethylamin tropft man eine Lösung von 412 mg (4.20 mmol) Trimethylsilylacetylen in 10 ml Triethylamin und läßt anschließend das grüne Reaktionsgemisch 20 h bei Raumtemperatur rühren. Danach filtriert man die Suspension über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Aus der dunkelblauen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus *n*-Hexan 580 mg (77% d. Th.) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis(trimethylsilylethinyl)azulen (**120**) als grüne Kristalle vom Schmelzpunkt 105 °C (Zers.).

$C_{24}H_{32}Si_2$ (376.69):

Ber.:	C 76.53	H 8.56
Gef.:	C 76.51	H 8.88.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 376 (100) [M^+], 361 (26) [M^+-CH_3], 73 (41) [$Si(CH_3)_3^+$], 57 (12) [$C_4H_9^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2957 cm^{-1} (CH), 2133 (-C≡C-), 1579, 1439, 1359, 1249, 1085, 845, 758.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.23	[s, 18 H, $Si(CH_3)_3$]
	1.47	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.53	(d, ^3J = 10.9 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.92	(s, 1 H, 2-H)
	8.45	(d, ^3J = 9.9 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.45 [Si(**C**$H_3)_3$], 31.90 [C(**C**$H_3)_3$], 39.04 [**C**$(CH_3)_3$], 98.28 (-C≡C-), 100.76 (-C≡C-), 109.58 (C-1/3), 124.25 (C-5/7), 136.11 (C-4/8), 141.27 (C-4a/8a), 141.48 (C-2), 164.30 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 254 nm (42900), 270 (24900), 285 (53900), 301 (19300) sh, 312 (31900), 319 (32700), 327 (30500), 334 (40500), 355 (3650) sh, 365 (4350) sh, 373 (5660), 382 (5910) sh, 390 (8250), 393 (7670) sh, 401 (7760), 413 (13700), 572 (306), 594 (353), 615 (406), 645 (331), 675 (312), 720 (102), 760 (85).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 254 nm (38000), 274 (24000) sh, 288 (49800), 313 (30100), 319 (32000), 327 (29800), 334 (38200), 363 (4690), 372 (5550), 392 (8450), 412 (11900), 600 (464), 640 (388) sh, 723 (103) sh.

35 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (121)

Zu einer Lösung von 376 mg (1.00 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis(trimethylsilylethinyl)-azulen (**120**) in 30 ml Methanol tropft man 2 ml (2.00 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und läßt das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Aus der breiten blauen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 230 mg (99% d. Th.) 6-*tert*-

Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) als dunkelblaue Kristalle vom Schmelzpunkt 100 - 102 °C (Zers.).

$C_{18}H_{16}$ (232.33):

Ber.:	C 93.06	H 6.94
Gef.:	C 93.45	H 7.00.

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z (%) = 232 (100) [M^+], 217 (51) [M^+-CH_3], 202 (46) [M^+-$2CH_3$], 176 (13) [M^+-C_4H_8], 57 (10) [$C_4H_9^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3278 cm^{-1} (-C≡C-H), 2963 (CH), 2089 (-C≡C-), 1582, 1431, 1355, 1304, 1237, 1183, 1153, 1075, 856, 842, 672, 588.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.46	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	3.44	(s, 2 H, -C≡C-H)
	7.54	(d, ^3J = 11.0 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.98	(s, 1 H, 2-H)
	8.50	(d, ^3J = 11.0 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.89 [C(***C***H_3)$_3$], 39.06 [***C***$(CH_3)_3$], 79.47 (-***C***≡C-H), 81.17 (-C≡***C***-H), 108.29 (C-1/3), 124.38 (C-5/7), 136.14 (C-4/8), 141.23 (C-4a/8a), 141.82 (C-2), 164.60 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 243 nm, 273, 285 sh, 291 sh, 296, 302, 309, 313 sh, 315, 322 sh, 323, 345, 354, 364, 369, 379, 384, 390, 401, 566, 582, 600, 604, 637, 659, 706, 742.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 244 nm (35200), 275 (27100), 298 (23500) sh, 304 (31900), 310 (37100), 318 (35900), 324 (46800), 355 (4310), 363 (5100), 380 (6680), 392 (7190), 399 (10400), 587 (454), 623 (397) sh, 700 (118) sh.

36 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (124)

Zu einer Lösung von 368 mg (2.00 mmol) 6-*tert*-Butylazulen (**118**) in 30 ml Dichlormethan gibt man bei 0 °C 450 mg (2.00 mmol) N-Iod-succinimid und läßt die blaue Suspension noch 1 h bei dieser Temperatur rühren. Anschließend filtriert man über Aluminiumoxid (BII-III) adsorptiv mit Dichlormethan und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. bei max. 10 °C. Man erhält ein blaues Öl, das sofort in 50 ml Triethylamin aufgenommen wird. Anschließend gibt man 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid, 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid und 196 mg (2.00 mmol) Trimethylsilylacetylen hinzu und läßt 12 h bei Raumtemperatur rühren. Nachdem man über Aluminiumoxid (BII-III) adsorptiv mit Dichlormethan filtriert hat, entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und löst den grünen Rückstand in 50 ml Methanol. Nach Versetzen mit 1.5 ml (1.5 mmol) 1 N wäßriger Kaliumhydroxidlösung rührt man die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den blauschwarzen Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mir *n*-Hexan. Es lassen sich zwei blaue Zonen isolieren:

Zone 1:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 160 mg (38% d. Th. bzgl. eingesetztem **118**) 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) als blaues Öl, das bei 5 °C zu leuchtend blauen Kristallen vom Schmelzpunkt 67 - 69 °C (Zers.) erstarrt.

$C_{16}H_{16}$ (208.30):

Ber.:	C 92.26	H 7.74
Gef.:	C 92.22	H 7.79.

Massenspektrum (EI; 70 eV):

m/z (%) = 208 (100) [M^+], 193 (41) [M^+-CH_3], 178 (30) [M^+-$2CH_3$], 152 (13) [M^+-C_4H_8], 57 (16) [$C_4H_9^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3268 cm^{-1} (-C≡C-H), 2960 (CH), 2926 (CH), 2856 (CH), 2092 (-C≡C-), 1581, 1479, 1407, 1236, 1005, 839, 780, 684, 633, 597.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.48	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	3.52	(s, 1 H, -C≡C-H)
	7.23	(d, ^3J = 4.0 Hz, 1 H, 3-H)
	7.44	(dd, $^3J_1$ = 10.3 Hz, $^3J_2$ = 1.8 Hz 1 H, 5-H)
	7.50	(dd, $^3J_1$ = 10.5 Hz, $^3J_2$ = 1.8 Hz 1 H, 7-H)
	7.94	(d, ^3J = 4.0 Hz, 1 H, 2-H)
	8.27	(d, ^3J = 10.3 Hz, 1 H, 4-H)
	8.58	(d, ^3J = 10.4 Hz, 1 H, 8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 32.01 [C(**C**H_3)$_3$], 38.87 [**C**$(CH_3)_3$], 80.70 (-**C**≡C-H), 81.11 (-C≡**C**-H), 108.77 (C-1), 116.88 (CH), 122.63 (CH), 123.02 (CH), 135.34 (CH), 136.58 (CH), 139.14 (CH), 140.03 (C_{quart}), 140.91 (C_{quart}), 162.91 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 234 (15500), 259 (10800), 261 (10800), 275 (15000), 279 (20500) sh, 284 (28400) sh, 289 (41200), 294 (50800), 300 (43500), 306 (63000), 334 (3520), 342 (4360), 350 (5550), 359 (7000), 369 (4960), 378 (10400), 547 (250), 567 (294), 586 (343), 612 (291), 642 (281), 680 (116), 715 (106).

Zone 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 30 mg (6% d. Th.) 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**), dessen spektroskopischen Daten mit denen einer nach Versuch 35 hergestellten, authentischen Probe übereinstimmen.

37 Gemischte *Eglington*-Kupplung von 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (121) mit Phenylacetylen (48)

Zu einer siedenden Suspension aus 3.58 g (19.67 mmol) Kupfer(II)-acetat in 100 ml Pyridin tropft man innerhalb 10 h eine Mischung aus 370 mg (1.60 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) und 1.58 g (15.5 mmol) Phenylacetylen (**48**) in 20 ml Pyridin und hält das tiefgrüne Reaktionsgemisch anschließend noch 5 h am Sieden. Nach dem Abkühlen entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., löst den Rückstand in Dichlormethan, wäscht mehrmals mit 2 N wäßriger Salzsäure und anschließend mit Wasser. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) zunächst mit *n*-Hexan/Dichlormethan (5:1) chromatographiert. Man erhält zwei grüne Fraktionen:

Fraktion 1:

Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man einen dunklen, kristallinen Rückstand, der erneut über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan 10:1 chromatographiert wird. Es lassen sich eine farblose UV-aktive und eine grüne Zone eluieren:

Zone 1:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 820 mg (51% d. Th.) 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (**85**) als farblose Kristalle, deren spektroskopischen Daten mit den in der Literatur[167] beschriebenen übereinstimmen.

Zone 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. abgedampft hat, werden 400 mg (58% d. Th) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis[4-(phen-1-yl)buta-1,3-diinyl]azulen (**125**) erhalten, die aus *n*-Hexan analysenrein als grünblaue Nadeln vom Schmelzpunkt 260 - 261 °C (Zers.) kristallisieren.

$C_{34}H_{24}$ (432.57):

Ber.:	C 94.41	H 5.59
Gef.:	C 94.28	H 5.57.

Massenspektrum (EI, 70eV):

m/z (%) = 432 (100) [M^+], 216 (9) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2964 cm^{-1} (CH), 2199 (-C≡C-), 2137 (-C≡C-), 1577, 1457, 1360, 755, 687.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.50	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.33-7.40	(m, 6 H, Phenyl-H)
	7.54-7.64	(m, 6 H, Phenyl-H und 5/7-H)
	8.04	(s, 1 H, 2-H)
	8.55	(d, ^3J = 10.9 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.88 [C(***C***$H_3)_3$], 39.22 [C(***C***$H_3)_3$], 74.81 (-C≡C-), 77.67 (-C≡C-), 78.25 (-C≡C-), 82.70 (-C≡C-), 108.45 (C-1/3), 122.31 (C_{quart}), 125.61 (CH), 128.56 (CH), 129.07 (CH), 132.49 (CH), 136.77 (CH), 142.84 (CH), 142.96 (C_{quart}), 165.68 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 247 nm, 260, 270 sh, 293, 318 sh, 328 sh, 337, 346, 373, 419, 440, 577, 601, 621, 653, 684, 766.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 248 nm (52700), 259 (49200), 293 (42400), 320 (49700) sh, 338 (65600), 344 (64300), 377 (34800), 414 (16300), 439 (16700), 599 (754).

Fraktion 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man einen dunklen, kristallinen Rückstand, der erneut über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan 5:1 chromatographiert wird. Es lassen sich zwei grüne Zone eluieren:

Zone 1:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 37 mg (7% d. Th.) 6-*tert*-Butyl-3-[(4-phen-1-yl)buta-1,3-diinyl]-1{4-[6-*tert*-butyl-3-((4-phen-1-yl)buta-1,3-diinyl)azulen-1-yl]buta-1,3-diinyl}azulen (**126**) als braune, faserige Nadeln, die bei 173 - 175 °C schmelzen (Zers.).

$C_{52}H_{38}$ (662.88):

Ber.:	C 94.22	H 5.78
Gef.:	C 93.88	H 5.88.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 662 (100) [M^+], 331 (14) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH), 2198 (-C≡C-), 2131 (-C≡C-), 1579, 1492, 1465, 1442, 1411, 1357, 840, 754, 687, 552.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.48	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	7.33-7.38	(m, 6 H, Phenyl-H)
	7.54-7.61	(m, 8 H, Phenyl-H und 5/7-H)
	8.01	(s, 2 H, 2-H)
	8.51	(d, ^3J = 10.7 Hz, 2 H, 4/8-H).
	8.55	(d, ^3J = 10.7 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.89 [C(***C***$H_3)_3$], 39.20 [C(***C***$H_3)_3$], 74.90 (-C≡C-), 77.83 (-C≡C-), 78.28 (-C≡C-), 78.62 (-C≡C-), 79.02 (-C≡C-), 82.71 (-C≡C-), 108.40 (C-1/3), 108.95 (C-1/3), 122.35 (C_{quart}), 125.50 (CH), 128.56 (CH), 129.05 (CH), 132.49 (CH), 136.67 (CH), 136.81 (CH), 142.66 (CH), 142.79 (C_{quart}), 142.93 (C_{quart}), 165.57 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 250 nm (73400), 274 (67400), 295 (68000), 326 (91600), 337 (100000), 348 (95400) sh, 375 (74200) sh, 415 (40000) sh, 435 (33200) sh, 464 (21000), 606 (1710), 650 (1340) sh.

Zone 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 12 mg (2% d. Th.) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{4-[6-*tert*-butyl-3-((4-phen-1-yl)buta-1,3-diinyl)azulen-1-yl]buta-1,3-diinyl}azulen (**127**) als braunschwarze Kristalle, die bis 275 ° nicht schmelzen.

$C_{70}H_{52}$ (893.19):

Ber.:	C 94.13	H 5.87
Gef.:	C 93.80	H 5.74.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 892 (100) [M^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2964 cm^{-1} (CH), 2928 (CH), 2866 (CH), 2180 (-C≡C-), 2122 (-C≡C-), 1577, 1399, 840.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.48	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	7.33-7.37	(m, 6 H, Phenyl-H)
	7.54-7.63	(m, 10 H, Phenyl-H und 5/7/5'/7'-H)
	8.04	(s, 2 H, 2-H)
	8.05	(s, 1 H, 2'-H)
	8.52-8.59	(m, 6 H, 4/8/4'/8'-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.79 [C(***C***$H_3)_3$], 39.11 [C(***C***$H_3)_3$], 74.73 (-C≡C-), 77.69 (-C≡C-), 78.13 (-C≡C-), 78.48 (-C≡C-), 78.59 (-C≡C-), 78.87 (-C≡C-), 82.58 (-C≡C-), 108.32 (C-1/3), 108.83 (C-1/3), 122.23 (C_{quart}), 125.28 (CH), 125.38 (CH), 128.45 (CH), 128.94 (CH), 132.38 (CH), 136.60 (CH), 136.67 (CH), 142.48 (CH), 142.61 (CH), 142.74 (C_{quart}), 142.87 (C_{quart}), 165.51 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 248 nm (63800), 275 (59100), 295 (61800), 336 (87900), 374 (70000) sh, 435 (37000) sh, 606 (1790), 655 (1310) sh.

38 Gemischte *Eglington*-Kupplung von 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (121) mit 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (124)

Zu einer siedenden Suspension von 1.1 g (6.0 mmol) Kupfer(II)-acetat in 20 ml Pyridin tropft man innerhalb von 7 h eine Mischung von 400 mg (1.92 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) und 100 mg (0.43 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) in 10 ml Triethylamin und hält das Reaktionsgemisch anschließend noch 1 h am

Sieden. Nach dem Abkühlen entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand mit Dichlormethan auf, wäscht mehrmals mit 2 N Salzsäure und Wasser und trocknet mit Magnesiumsulfat. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittel i. Vak. chromatographiert man den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan (5:1). Es lassen sich drei grüne Zonen isolieren:

Zone 1:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 200 mg (46% d. Th.) des 1,4-Bis(6-*tert*-butylazulen-1-yl)buta-1,3-diins (**128**) als dunkelgrüne Kristalle vom Schmelzpunkt 244 - 245 °C (Zers.).

$C_{32}H_{30}$ (414.59):

Ber.:	C 92.71	H 7.29
Gef.:	C 92.65	H 7.45.

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z (%) = 414 (100) [M^+], 202 (7) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2965 cm^{-1} (CH), 2134 (-C≡C-), 1577, 1404, 838, 779, 713.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.47	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	7.20	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 3-H)
	7.44	(dd, $^3J_1$ = 10.3 Hz, $^5J_2$ = 1.7 Hz, 2 H, 5-H)
	7.50	(dd, $^3J_1$ = 10.5 Hz, $^5J_2$ = 1.8 Hz, 2 H, 7-H)
	7.95	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2-H)
	8.24	(d, ^3J = 10.3 Hz, 2 H, 4-H)
	8.62	(d, ^3J = 10.5 Hz, 2 H, 8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.85 [C(***C***H_3)$_3$], 38.79 [***C***(CH_3)$_3$], 79.11 (-C≡C-), 79.85 (-C≡C-), 108.95 (C-1), 117.33 (C-3), 122.86 (C-5), 123.36 (C-7), 135.74 (C-4), 136.49 (C-8), 139.39 (C-2), 140.50 (C-4a), 142.84 (C-8a), 163.21 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 232 nm, 263 sh, 290, 310, 315, 323, 329, 395, 409, 415, 423, 442 sh, 452, 575, 608, 657, 735.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 263 nm (27500) sh, 294 (47500), 315 (43200), 331 (47700), 397 (24800) sh, 409 (29900), 417 (30200), 425 (27500) sh, 454 (27800), 589 (1290), 632 (978).

Zone 2:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 70 mg (25% d. Th.) des 6-*tert*-Butyl-1,3-bis[4-(6-*tert*-butylazulen-1-yl)buta-1,3-diinyl]azulens (**129**) als schwarze Kristalle, die beim Erwärmen ab ca. 150 °C zerfallen und bei 203 - 205 °C unter Zersetzung schmelzen.

$C_{50}H_{44}$ (644.90):

Ber.:	C 93.12	H 6.88
Gef.:	C 92.78	H 7.24.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 644 (100) [M^+], 322 (4) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2958 cm^{-1} (CH), 2145 (-C≡C-), 2123 (-C≡C-), 1578, 1400, 839.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.48	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.49	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.22	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 3'-H)
	7.45	(dd, $^3J_1$ = 10.4 Hz, $^5J_2$ = 1.6 Hz, 2 H, 5'-H)
	7.52	(dd, $^3J_1$ = 10.5 Hz, $^5J_2$ = 1.7 Hz, 2 H, 7'-H)
	7.57	(d, ^3J = 10.9 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.96	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2'-H)
	8.07	(s, 1 H, 2-H)
	8.26	(d, ^3J = 10.3 Hz, 2 H, 4'-H)
	8.57	(d, ^3J = 10.8 Hz, 2 H, 8'-H)
	8.62	(d, ^3J = 10.5 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.89 [C(**C**H_3)$_3$], 31.97 [C(**C**H_3)$_3$], 38.93 [**C**$(CH_3)_3$], 39.14 [**C**$(CH_3)_3$], 78.62 (-C≡C-), 78.99 (-C≡C-), 79.29 (-C≡C-), 80.18 (-C≡C-), 108.72 (C-1/3 o. 1'), 109.28 (C-1/3 o. 1'), 117.51 (C-3'), 123.14 (CH), 123.65 (CH), 125.08 (CH), 135.87 (CH), 136.70 (CH), 139.58 (CH), 140.70 (C_{quart}), 142.14 (C_{quart}), 142.42 (C_{quart}), 142.64 (CH), 163.44 (C-6'), 165.31 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 244 nm (65600), 303 (76100), 325 (81800) sh, 330 (84800), 345 (61700) sh, 409 (62600), 438 (51600) sh, 589 (2310).

Zone 3:

Nach Abrotieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 40 mg (21% d. Th.) 1,4-Bis-{6,6'-di-*tert*-butyl-3,3'-bis[4-(6-*tert*-butylazulen-1-yl)buta-1,3-diinyl]azulen-1-yl}buta-1,3-diin (**130**) als schwarze Kristalle, die im Bereich von 170 - 185 °C sich langsam zersetzen.

$C_{68}H_{58}$ (875.21):

Ber.:	C 93.32	H 6.68
Gef.:	C 92.97	H 6.99

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 874 (9) [M^+], 437 (100) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2962 cm^{-1} (CH), 2932 (CH), 2850 (CH), 2176 (-C≡C-), 2164 (-C≡C-), 2132 (-C≡C-), 1640, 1577, 1508, 1447, 1400, 1350, 1293, 1111, 1051, 859, 836, 749.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.47	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.48	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	7.22	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 3'-H)
	7.45	(dd, $^3J_1$ = 10.4 Hz, $^5J_2$ = 1.7 Hz, 2 H, 5'-H)
	7.52	(dd, $^3J_1$ = 10.5 Hz, $^5J_2$ = 1.8 Hz, 2 H, 7'-H)
	7.59	(d, ^3J = 10.8 Hz, 4 H, 5/7-H)
	7.95	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2'-H)
	8.07	(s, 1 H, 2-H)
	8.26	(d, ^3J = 10.4 Hz, 2 H, 4'-H)
	8.55-8.63	(m, ^3J = 10.8 Hz, 6 H, 4/8/8'-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.89 [$C(\underline{\boldsymbol{C}}H_3)_3$], 31.97 [$C(\underline{\boldsymbol{C}}H_3)_3$], 38.94 [$\underline{\boldsymbol{C}}(CH_3)_3$], 39.16 [$\underline{\boldsymbol{C}}(CH_3)_3$], 78.52 (-C≡C-), 78.76 (-C≡C-), 78.99 (-C≡C-), 79.27 (-C≡C-), 80.16 (-C≡C-), 108.69 (C-1/3 o. 1'), 108.93 (C-1/3 o. 1'), 109.34 (C-1/3 o. 1'), 117.50 (C-3'), 123.15 (CH), 123.65 (CH), 125.20 (CH), 135.87 (CH), 136.68 (CH), 139.59 (CH), 140.70 (C_{quart}), 142.16 (C_{quart}), 142.51 (C_{quart}), 142.70 (CH), 142.79 (C_{quart}), 163.45 (C-6'), 165.41 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 243 nm (72400), 306 (85600) sh, 326 (96900), 330 (98100), 409 (73800), 439 (61200) sh, 594 (2600).

Zone 4:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 10 mg (6% d. Th. bzgl **121**) des 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{4-{6-*tert*-butyl-3-{4-[(6-*tert*-butylazulen-1-yl)buta-1,3-diinyl]-azulen-1-yl}buta-1,3-diinyl}}azulens (**131**) als schwarze Kristalle, die bis 270 °C nicht schmelzen. Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

$C_{86}H_{72}$ (1105.52):

Massenspektrum (ESI):

m/z (%) = 1105 (100) [M^+], 552 (85) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2954 cm^{-1} (CH), 2924 (CH), 2866 (CH), 2176 (-C≡C-), 2123 (-C≡C-), 1577, 1399, 839.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.48	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.49	[s, 27 H, $C(CH_3)_3$]
	7.22	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 3''-H)
	7.45	(dd, $^3J_1$ = 10.4 Hz, $^5J_2$ = 1.6 Hz, 2 H, 5'-H)
	7.52	(dd, $^3J_1$ = 10.5 Hz, $^5J_2$ = 1.7 Hz, 2 H, 7'-H)
	7.56-7.63	(m, 6 H, 5/7-H)
	7.95	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2''-H)
	8.07	(s, 2 H, 2'-H)
	8.08	(s, 1 H, 2-H)
	8.26	(d, ^3J = 10.3 Hz, 2 H, 4''-H)
	8.49-8.64	(m, 8 H, 4/8/4'/8'/8''-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.89 [C(**C**H_3)$_3$], 31.97 [C(**C**H_3)$_3$], 39.10 [**C**(CH_3)$_3$], 117.51 (C-3'), 123.16 (CH), 123.66 (CH), 125.23 (CH), 135.88 (CH), 136.69 (CH), 139.59 (CH), 140.70 (C_{quart}), 142.50. Die übrigen Signale konnten aufgrund der Schwerlöslichkeit von **131** nicht beobachtet werden.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 242 nm, 303 sh, 325 sh, 330, 407, 435 sh, 593.

39 Darstellung von 1,4-Bis(6-*tert*-butylazulen-1-yl)buta-1,3-diins (128)

Zu einer siedenden Suspension von 450 mg (2.46 mmol) Kupfer(II)-acetat in 30 ml Pyridin tropft man eine Lösung von 170 mg (0.82 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) in 10 ml Pyridin und hält das Reaktionsgemisch noch 1 h am Sieden. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, wäscht mehrmals mit 2 N Salzsäure und Wasser neutral, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und filtriert vom Trockenmittel ab. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan 3:1 chromatographiert, wobei sich eine intensiv grüne Zone isolieren läßt, aus der man nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak 150 mg (88% d. Th.) des 1,4-Bis(6-*tert*-butylazulen-1-yl)buta-1,3-diins (**128**) erhält, dessen spektroskopischen Daten mit den in Versuch 38 beschriebenen übereinstimmen.

40 Darstellung von 1,2-Bis(6-*tert*-butylazulen-1-yl)acetylen (132)

Zu einer aus 204 mg (1.11 mmol) 6-*tert*-Butylazulen (**118**) und 250 mg (1.11 mmol) N-Iodsuccinimid nach Versuch 36 hergestellten Lösung von 6-*tert*-Butyl-1-iodazulen (**122**) und 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) im Verhältnis 5:1 in 25 ml Triethylamin

gibt man 32 mg (0.04 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 17 mg (0.08 mmol) Kupfer(I)-iodid und tropft anschließend innerhalb 30 min eine Lösung von 230 mg (1.11 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) in 15 ml Triethylamin zu. Nach 8 h Rühren bei Raumtemperatur wird über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan adsorptiv filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Anschließende Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan 3:1 liefert eine blaue und drei grüne Zonen:

Zone 1:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 20 mg eines Gemisches aus 6-*tert*-Butylazulen (**118**), 6-*tert*-Butyl-1-iodazulen (**122**) und 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**).

Zone 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak verbleiben 15 mg eines grünen Öls, auf dessen Charakterisierung aufgrund der geringen Mengen verzichtet wurde.

Zone 3:

Aus dem grünen Eluat erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 70 mg (32% d. Th.) des 1,2-Bis(6-*tert*-butylazulen-1-yl)acetylens (**132**) als grünschwarze Kristalle vom Schmelzpunkt 169 - 171 °C (Zers.).

$C_{30}H_{30}$ (390.57):

Ber.:	C 92.26	H 7.74
Gef.:	C 91.48	H 7.87.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 390 (100) [M^+], 195 (2) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2961 cm^{-1} (CH), 2867 (CH), 1575, 1459, 1401, 840, 769.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.48	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	7.30	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 3-H)
	7.37	(dd, $^3J_1$ = 10.3 Hz, $^5J_2$ = 1.7 Hz, 2 H, 5-H)
	7.48	(dd, $^3J_1$ = 10.5 Hz, $^5J_2$ = 1.8 Hz, 2 H, 7-H)
	8.02	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2-H)
	8.24	(d, ^3J = 10.3 Hz, 2 H, 4-H)
	8.70	(d, ^3J = 10.5 Hz, 2 H, 8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 32.01 [C(**C**H_3)$_3$], 38.84 [**C**$(CH_3)_3$], 90.24 (-C≡C-), 111.48 (C-1), 117.34 (C-3), 122.12 (C-5), 122.44 (C-7), 135.60 (C-4), 136.61 (C-8), 138.52 (C-2), 139.51 (C-4a), 140.20 (C-8a), 162.72 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 283 nm (51100), 292 (42600) sh, 316 (40500), 324 (41600), 396 (19800) sh, 413 (23600), 424 (23800), 450 (25900), 610 (1050).

Zone 4:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak erhält man 50 mg (15% d. Th. bzgl. **124**) des 6-*tert*-Butyl-1,3-bis[(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]azulens (**133**), das aus heißem *n*-Hexan als braune Nadeln vom Schmelzpunkt 240 - 242 °C (Zers.) kristallisiert.

$C_{46}H_{44}$ (596.86):

Ber.:	C 92.57	H 7.43
Gef.:	C 92.13	H 7.87.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 596 (100) [M^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2961 cm^{-1} (CH), 2866 (CH), 1574, 1401, 831.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.49	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.50	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.20	(d, ^3J = 3.9 Hz, 2 H, 3'-H)
	7.39	(dd, $^3J_1$ = 10.3 Hz, $^5J_2$ = 1.7 Hz, 2 H, 5'-H)
	7.49	(d, ^3J = 10.9 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.50	(dd, $^3J_1$ = 10.5 Hz, $^5J_2$ = 1.8 Hz, 2 H, 7'-H)
	8.04	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2'-H)
	8.20	(s, 1 H, 2-H)
	8.25	(d, ^3J = 10.3 Hz, 2 H, 4'-H)
	8.64	(d, ^3J = 10.8 Hz, 2 H, 8'-H)
	8.70	(d, ^3J = 10.5 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.94 [C(**<u>C</u>**$H_3)_3$], 32.02 [C(**<u>C</u>**$H_3)_3$], 38.86 [**<u>C</u>**$(CH_3)_3$], 38.97 [**<u>C</u>**$(CH_3)_3$], 89.43 (-C≡C-), 90.38 (-C≡C-), 111.18 (C-1/3 o. 1'), 111.43 (C-1/3 o. 1'), 117.37 (C-3'), 122.27 (CH), 122.59 (CH), 123.34 (CH), 135.60 (CH), 136.12 (CH), 136.38 (CH), 138.57 (CH), 139.69 (C_{quart}), 140.27 (CH), 140.36 (C_{quart}), 162.81 (C-6'), 164.10 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 286 (73100) nm, 315 (59000), 330 (60600), 412 (42800), 444 (35100) sh, 618 (1610).

41 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis[(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]azulen (133)

Zu einer Suspension aus 104 mg (0.24 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**), 30 mg (0.04 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 15 mg (0.08 mmol) Kupfer(I)-iodid in 30 ml Triethylamin tropft man bei Raumtemperatur innerhalb 5 h eine Lösung von 100 mg (0.48 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) in 10 ml Triethylamin und läßt noch 7 h rühren. Anschließend filtriert man die Reaktionsmischung mit Dichlormethan über Aluminiumoxid (BII-III), entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan 4:1. Aus der breiten grünen Zone erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 95 mg (66% d. Th.) des 6-*tert*-Butyl-1,3-bis[(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]azulens (**133**), dessen spektroskopischen Daten mit denen in Versuch 40 beschriebenen übereinstimmen.

42 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilyl-ethinyl)azulen (137)

Zu einer Suspension aus 510 mg (1.18 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**), 33 mg (0.05 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 18 mg (0.09 mmol) Kupfer(I)-iodid in 30 ml Triethylamin tropft man eine Lösung von 115 mg (1.18 mmol) Trimethylsilylacetylen in 10 ml Triethylamin und läßt anschließend das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur rühren. Danach filtriert man die Suspension über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Es lassen sich 3 blaugrüne Zonen eluieren:

Zone 1:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak erhält man 70 mg (14% d. Th.) 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) zurück.

Zone 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak erhält man 260 mg (54% d. Th.) des 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulens (**137**) als dunkelblaugrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 98 - 99 °C (Zers.). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

$C_{19}H_{23}ISi$ (406.38):

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z (%) = 406 (100) [M^+], 391 (37) [M^+-CH_3], 57 (69) [$C_4H_9^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2959 cm^{-1} (CH), 2145 (-C≡C-), 1585, 1261, 1098, 863, 839, 803, 753.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.34	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	1.46	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.50-7.53	(m, 2 H, 5/7-H)
	7.95	(s, 1 H, 2-H)
	8.14	(d, ^3J = 10.7 Hz, 1 H, 8-H)
	8.44	(d, ^3J = 10.7 Hz, 1 H, 4-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 1.21 [$Si(\underline{\mathbf{C}}H_3)_3$], 31.91 [$C(\underline{\mathbf{C}}H_3)_3$], 39.03 [$\underline{\mathbf{C}}(CH_3)_3$], 73.39 (C-1), 99.22 (-C≡C-), 100.39 (-C≡C-), 111.77 (C-3), 123.47 (C-5/7), 124.13 (C-5/7), 135.28 (C-4/8), 138.59 (C-4/8), 139.42 (C-4a/8a), 141.21 (C-4a/8a), 145.17 (C-2), 164.06 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 228 nm, 245, 271, 305, 310, 318, 325, 342, 352, 361, 365 sh, 376, 380 sh, 387, 397, 411, 563 sh, 588 sh, 609, 631, 664, 708, 746.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan, qualitativ):

λ_{max} = 247 nm, 272, 307 sh, 312, 320, 325, 360, 377, 389 sh, 395, 596, 635, 709.

Zone 3:

Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. liefert 30 mg (7% d. Th.) des 6-*tert*-Butyl-1,3-bis(trimethylsilylethinyl)azulens (**120**), dessen spektroskopischen Daten mit den in Versuch 34 beschriebenen übereinstimmen.

43 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-3-[(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]-1-(trimethylsilylethinyl)azulen (136)

Zu einer Suspension aus 290 mg (0.71 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**), 18 mg (0.02 mmol) Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid und 10 mg (0.03 mmol) Kupfer(I)-iodid in 15 ml Triethylamin tropft man innerhalb 1 h eine Lösung von 130 mg (0.63 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-ethinylazulen (**124**) in 10 ml Triethylamin und läßt anschließend das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur rühren. Danach filtriert man die Suspension über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan 1:1. Aus der dunkelgrünen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 280 mg (91% d. Th.) des 6-*tert*-Butyl-3-[(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]-1-(trimethylsilylethinyl)azulen (**136**) als grünbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 177 - 179 °C (Zers.).

$C_{35}H_{38}Si$ (486.78):

Ber.:	C 86.36	H 7.87
Gef.:	C 86.85	H 8.15.

Massenspektrum (EI, 70eV):

m/z (%) = 486 (100) [M^+], 471 (5) [M^+-CH_3], 73 (19) [$Si(CH_3)_3$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH), 2135 (-C≡C-), 1577, 1460, 1430, 1403, 1357, 1248, 1084, 994, 919, 896, 840, 759, 682.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.36	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	1.48	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	1.49	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.29	(d, ^3J = 4.0 Hz, 1 H, 3'-H)
	7.38	(dd, $^3J_1$ = 10.3 Hz, $^5J_2$ = 1.7 Hz, 1 H, 5'-H)
	7.44-7.54	(m, 3 H, 5/7 und 7'-H)
	8.01	(d, ^3J = 4.0 Hz, 1 H, 2'-H)
	8.08	(s, 1 H, 2-H)
	8.23	(d, ^3J = 10.3 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.47	(d, ^3J = 10.6 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.65	(m, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.53 [Si(***C***$H_3)_3$], 31.93 [C(***C***$H_3)_3$], 32.00 [C(***C***$H_3)_3$], 38.85 [***C***$(CH_3)_3$], 39.00 [***C***$(CH_3)_3$], 89.20 (-C≡C-), 90.23 (-C≡C-), 98.43 (-C≡C-), 101.06 (-C≡C-), 109.90 (C_{quart}), 111.01 (C_{quart}), 111.16 (C_{quart}), 117.37 (CH), 122.25 (CH), 122.60 (CH), 123.80 (CH), 135.54 (CH), 135.97 (CH), 136.28 (CH), 136.39 (CH), 136.63 (CH), 138.56 (CH), 139.71 (C_{quart}), 140.16 (C_{quart}), 140.27 (C_{quart}), 140.95 (CH), 141.39 (C_{quart}), 162.80 (C-6'), 164.21 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 251 nm (37300), 283 (50900), 302 (52400), 317 (46600), 327 (46700), 362 (15900), 387 (18000), 414 (20900), 432 (18900), 447 (17000), 612 (876), 627 (907), 650 (842) sh, 688 (645) sh, 725 (387) sh.

44 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{{[6-*tert*-butyl-3-(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]azulen-1-yl}ethinyl}azulen (134)

Zu einer Lösung von 150 mg (0.31 mmol) 6-*tert*-Butyl-3-[(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]-1-(trimethylsilylethinyl)azulen (**136**) in 50 ml Methanol gibt man 2 ml (2.0 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und läßt so lange rühren, bis dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, *n*-Hexan/Dichlormethan 3:1) kein Edukt mehr nachweisbar ist (ca. 5 h). Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., filtriert adsorptiv über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und löst den so erhaltenen braunschwarzen Rückstand in ca. 20 ml Triethylamin. Diese Lösung tropft man innerhalb 1 h zu einer Suspension von 9 mg (0.01 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 5 mg (0.02 mmol) Kupfer(I)-iodid und 67 mg (0.15 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-diiodazulen (**119**) in 30 ml Triethylamin und läßt das Reaktionsgemisch anschließend 8 h bei Raumtemperatur rühren. Danach wird die Reaktionsmischung über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan adsorptiv filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan 3:1 chromatographiert. Aus der intensiv grünen Hauptbande erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 40 mg (26% d. Th.) des 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{{[6-*tert*-butyl-3-(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]-azulen-1-yl}ethinyl}azulen (**134**) als schwarze Kristalle, die bis 270 °C nicht schmelzen.

$C_{78}H_{72}$ (1009.43):

Ber.:	C 92.81	H 7.19
Gef.:	C 92.23	H 7.81.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 1008 (100) [M^+], 505 (5) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2959 cm^{-1} (CH), 2887 (-C≡C-), 1575, 1459, 1403, 1361, 1239, 863.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2):

δ_H =	1.50	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.52	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.53	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.32	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 3‘‘-H)
	7.42	(dd, $^3J_1$ = 10.3 Hz, $^5J_2$ = 1.4 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.53-7.59	(m, 8 H, 5/7-H)
	8.03	(d, ^3J = 4.0 Hz, 2 H, 2‘‘-H)
	8.20	(s, 2 H, 2‘-H)
	8.23	(s, 1 H, 2-H)
	8.29	(d, ^3J = 10.3 Hz, 1 H, 4‘‘-H)
	8.65-8.73	(m, 8 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.97 [C(***C***$H_3)_3$], 32.03 [C(***C***$H_3)_3$], 39.11 [***C***$(CH_3)_3$], 39.30 [***C***$(CH_3)_3$], 89.57 (-C≡C-), 89.85 (-C≡C-), 89.92 (-C≡C-), 90.86 (-C≡C-), 111.14 (C-1/3), 111.22 (C-1/3), 111.31 (C-1/3), 111.71 (C-1/3), 117.68 (CH), 122.79 (CH), 123.20 (CH), 124.15 (CH), 135.79 (CH), 136.52 (CH), 136.80 (CH), 138.66 (CH), 139.89 (C_{quart}), 140.22 (C_{quart}), 140.36 (C_{quart}), 140.52 (C_{quart}), 140.62 (CH), 140.71 (C_{quart}), 163.55 (C-6), 165.13 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 294 nm (106000), 313 (102000), 329 (101000), 409 (73300), 625 (2740).

45 Umsetzung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis[(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]azulen (133) mit N-Iodsuccinimid

Zu einer Lösung von 185 mg (0.31 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis[(6-*tert*-butylazulen-1-yl)ethinyl]azulen (**133**) in 40 ml Dichlormethan gibt man bei Raumtemperatur 180 mg (0.80 mmol) N-Iodsuccinimid. Dabei kann man nach kurzer Zeit die Bildung eines schwarzen Feststoffs beobachten, der nach Absaugen und Trocknen aufgrund seiner Unlöslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln nicht charakterisiert werden konnte. Im Filtrat konnten dünnschichtchromatographisch keine Hinweise auf die Bildung weiterer Produkte gefunden werden.

46 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[6-*tert*-butyl-3-(trimethylsilylethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}azulen (152)

Zu einer Suspension von 14 mg (0.02 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid, 7 mg (0.04 mmol) Kupfer(I)-iodid und 200 mg (0.49 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**) in 50 ml Triethylamin tropft man innerhalb 5 h eine Lösung von 130 mg (0.56 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-diethinylazulen (**121**) in 20 ml Triethylamin und läßt das Reaktionsgemisch noch 6 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend filtriert man über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan adsorptiv, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan (3:1). Aus der intensiv grünen Bande erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 170 mg (43% d. Th.) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[6-*tert*-butyl-3-(trimethylsilylethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}azulen (**152**) als grüne Kristalle, die bis 270 °C nicht schmelzen.

$C_{56}H_{60}Si_2$ (789.27):

Ber.:	C 85.22	H 7.66
Gef.:	C 85.27	H 7.72.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 788 (100) [M^+], 394 (9) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH), 2928 (CH), 2856 (CH), 2138 (-C≡C-), 1576, 1359, 1247, 1096, 840, 759.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.36	[s, 18 H, $Si(CH_3)_3$]
	1.49	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.50	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.48-7.56	(m, 6 H, 5/7-H)
	8.09	(s, 2 H, 2'-H)
	8.19	(s, 1 H, 2-H)
	8.48	(d, ^3J = 10.6 Hz, 2 H, 4'-H)
	8.61	(d, ^3J = 10.7 Hz, 2 H, 4/8-H)
	8.64	(d, ^3J = 10.5 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.54 [$Si(\underline{\boldsymbol{C}}H_3)_3$], 31.94 [$C(\underline{\boldsymbol{C}}H_3)_3$], 39.02 [$\underline{\boldsymbol{C}}(CH_3)_3$], 89.40 (-C≡C-), 98.48 (-C≡C-), 101.01 (-C≡C-), 109.97 (C-1/3), 110.78 (C-1/3), 111.05 (C-1/3), 123.63 (CH), 123.95 (CH), 136.05 (CH), 136.16 (CH), 136.29 (CH), 140.30 (C_{quart}), 140.47 (CH), 141.02 (CH), 141.45 (C_{quart}), 164.30 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 250 nm (61200), 301 (105000), 333 (86700), 420 (36700), 457 (30500), 631 (1830).

47 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-ethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}azulen (153)

Zu einer Lösung von 73 mg (0.09 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[6-*tert*-butyl-3-(trimethylsilylethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}azulen (**152**) in 50 ml eines Lösungsmittelgemisches aus THF/Methanol (1:1) gibt man 2 ml (2.00 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und läßt die Reaktionsmischung 5 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan 3:1. Aus der intensiv grünen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 40 mg (67% d. Th.) des 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-ethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}-azulen (**153**) als grünschwarze Kristalle, die bis 280 °C nicht schmelzen.

$C_{50}H_{44}$ (644.90):

Ber.:	C 93.12	H 6.88
Gef.:	C 93.20	H 6.95.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 644 (80) [M^+], 220 (100).

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3288 cm^{-1} (-C≡C-H), 2964 (CH), 2928 (CH), 2870 (CH), 2092 (-C≡C-), 1576, 1361, 837.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.48	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.49	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	3.47	(s, 2 H, -C≡C-H)
	7.48-7.57	(m, 6 H, 5/7-H)
	8.09	(s, 2 H, 2'-H)
	8.17	(s, 1 H, 2-H)
	8.48	(d, ^3J = 10.4 Hz, 2 H, 4'-H)
	8.60	(d, ^3J = 10.9 Hz, 2 H, 4/8-H)
	8.65	(d, ^3J = 10.4 Hz, 2 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 30.43 [C(***C***$H_3)_3$], 31.92 [C(***C***$H_3)_3$], 39.03 [***C***$(CH_3)_3$], 79.73 (-***C***≡C-H), 81.24 (-C≡***C***-H), 89.23 (-C≡C-), 89.36 (-C≡C-), 108.69 (C-1/3), 110.67 (C-1/3), 110.96 (C-1/3), 123.67 (C-5/7), 123.95 (C-5/7), 124.04 (C-5/7), 135.93 (CH), 136.17 (CH), 136.39 (CH), 140.22 (C_{quart}), 140.47 (C_{quart}), 140.52 (CH), 141.17 (CH), 141.48 (C_{quart}), 164.36 (C-6), 164.46 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 245 nm (58700), 297 (95000), 329 (76700), 422 (36900), 455 (30700), 626 (1820).

48 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-(6-*tert*-butyl-3-(trimethylsilylethinyl)azulen-1-yl)ethinyl)-azulen-1-yl]ethinyl}azulen (154)

Zu einer Suspension von 50 mg (0.07 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid, 25 mg (0.14 mmol) Kupfer(I)-iodid und 300 mg (0.74 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**) in 50 ml Triethylamin tropft man innerhalb 5 h eine Lösung von 100 mg (0.16 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-ethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}azulen (**153**) in 20 ml Triethylamin und läßt das

Reaktionsgemisch noch 8 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend filtriert man über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan adsorptiv, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan 3:1. Aus der intensiv grünen Bande erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 60 mg (31% d. Th.) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-(6-*tert*-butyl-3-(trimethylsilylethinyl)azulen-1-yl)ethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}azulen (**154**) als grüne Kristalle, die bis 270 °C nicht schmelzen.

$C_{88}H_{88}Si_2$ (1201.84):

Ber.:	C 87.95	H 7.38
Gef.:	C 88.00	H 7.42.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 1200 (3) [M^+], 600 (100) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH), 2928 (CH), 2852 (CH), 2132 (-C≡C-), 1654, 1560, 1542, 1508, 1388, 1356, 1292, 1242, 852, 836.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.34	[s, 18 H, $Si(CH_3)_3$]
	1.49	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.50	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.51	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.50-7.56	(m, 10 H, 5/7-H)
	8.08	(s, 2 H, 2‘‘-H)
	8.20	(s, 2 H, 2‘-H)
	8.22	(s, 1 H, 2-H)
	8.47	(d, ^3J = 10.6 Hz, 2 H, 4‘‘-H)
	8.59-8.66	(m, 8 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.49 [Si(**C**H_3)$_3$], 31.93 [C(**C**H_3)$_3$], 39.02 [**C**(CH_3)$_3$], 89.36 (-C≡C-), 89.54 (-C≡C-), 98.47 (-C≡C-), 100.96 (-C≡C-), 109.94 (C-1/3), 110.75 (C-1/3), 111.02 (C-1/3), 111.11 (CH), 123.63 (CH), 123.95 (CH), 136.04 (CH), 136.19 (CH), 136.29 (CH), 140.30 (CH), 140.48 (C_{quart}), 141.02 (CH), 141.45 (C_{quart}), 164.32 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 249 nm (89400), 303 (152000), 330 (127000), 422 (67800), 458 (55700) sh, 636 (3020).

49 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-((6-*tert*-butyl-3-ethinyl)azulen-1-yl)ethinyl)azulen-1-yl]-ethinyl}azulen (155)

Zu einer Lösung von 500 mg (0.42 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-(6-*tert*-butyl-3-(trimethylsilylethinyl)azulen-1-yl)ethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}azulen (**154**) in 100 ml eines Lösungsmittelgemisches aus THF/Methanol (3:1) gibt man 10 ml (10.00 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und läßt die Reaktionsmischung 3 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan (2:1). Aus der intensiv grünen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 300 mg (68% d. Th.) des Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-((6-*tert*-butyl-3-ethinyl)azulen-1-yl)ethinyl)azulen-1-yl]-ethinyl}azulen (**155**) als braunschwarzes kristallines Pulver, das bis 280 C nicht schmilzt.

$C_{82}H_{72}$ (1057.48):

Ber.:	C 93.14	H 6.86
Gef.:	C 93.20	H 7.19.

Massenspektrum (ESI):

m/z (%) = 1056 (66) [M^+], 528 (100) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3303 cm^{-1} (-C≡C-H), 2961 (CH), 2095 (-C≡C-), 1575, 1362, 836.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.49	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.50	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.51	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	3.48	(s, 2 H, -C≡C-H)
	7.50-7.59	(m, 10 H, 5/7-H)
	8.10	(s, 2 H, 2-H)
	8.20	(s, 2 H, 2'-H)
	8.21	(s, 1 H, 2''-H)
	8.50	(d, ^3J = 10.4 Hz, 2 H, 4''-H)
	8.60-8.68	(m, 8 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.93 [C(***C***$H_3)_3$], 39.03 [***C***$(CH_3)_3$], 79.73 (-***C***≡C-H), 81.22 (-C≡***C***-H), 89.21 (-C≡C-), 89.39 (-C≡C-), 89.49 (-C≡C-), 108.68 (C-1/3), 110.68 (C-1/3), 110.94 (C-1/3), 111.09 (C-1/3), 123.65 (C-5/7), 123.95 (C-5/7), 124.05 (C-5/7), 135.93 (CH), 136.20 (CH), 136.41 (CH), 140.22 (C_{quart}), 140.49 (CH), 141.17 (CH), 141.49 (C_{quart}), 164.34 (C-6), 164.46 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 245 nm (90700), 301 (139000), 327 (119000) sh, 422 (69200), 455 (57200) sh, 633 (3070).

50 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-3-ethinyl-1-iodazulen (156)

Zu einer Lösung von 500 mg (1.23 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**) in 50 ml Methanol gibt man 1.5 ml (1.50 mmol) einer 1 N wäßrigen Kaliumhydroxidlösung und läßt die Reaktionsmischung 6 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan. Aus der blauen Zone erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 400 mg (97% d. Th.) des 6-*tert*-Butyl-3-ethinyl-1-iodazulens (**156**) als dunkelblaue, zersetzliche Kristalle vom Schmelzpunkt 55 - 57 °C (Zers.).

$C_{16}H_{15}I$ (334.20):

Ber.:	C 57.50	H 4.52
Gef.:	C 57.59	H 4.47.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 334 (100) [M^+], 57 (15) [$C_4H_9^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3310 cm^{-1} (-C≡C-H), 3288, 2961 (CH), 2866, 2089 (-C≡C-), 1585, 1420, 1364, 1295, 856, 834, 810, 640, 543.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.45	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	3.48	(s, 1 H, -C≡C-H)
	7.48-7.57	(m, 2 H, 5/7-H)
	7.95	(s, 1 H, 2-H)
	8.16	(d, ^3J = 10.5 Hz, 1 H, 8-H)
	8.45	(d, ^3J = 10.4 Hz, 1 H, 4-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 31.89 [C(***C***H_3)$_3$], 39.06 [***C***(CH_3)$_3$], 73.10 (C-1), 79.19 (-***C***≡C-H), 81.92 (-C≡***C***-H), 110.47 (C-3), 123.51 (C-5/7), 124.03 (C-5/7), 135.18 (C-4/8), 138.70 (C-4/8), 139.40 (C-4a/8a), 141.35 (C-4a/8a), 145.26 (C-2), 164.26 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 243 nm (28700), 266 (14200), 301 (33200) sh, 306 (39500), 314 (40900) sh, 319 (50100), 340 (4060), 348 (4740), 357 (5730), 369 (6210), 382 (6360) sh, 389 (9470), 586 (461), 625 (406), 700 (130).

51 Darstellung von 1-(6-*tert*-Butyl-1-iodazulen-3-yl)-2-[6-*tert*-butyl-1-(trimethylsilylethinyl)azulen-3-yl]acetylen (157)

Zu einer Suspension aus 370 mg (0.91 mmol) 6-*tert*-Butyl-1-iod-3-(trimethylsilylethinyl)azulen (**137**), 60 mg (0.09 mmol) Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid und 30 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid in 50 ml Triethylamin tropft man innerhalb 5 h eine Lösung von 450 mg (1.35 mmol) 6-*tert*-Butyl-3-ethinyl-1-iodazulen (**156**) in 20 ml Triethylamin und läßt anschließend das Reaktionsgemisch 6 h bei Raumtemperatur rühren. Danach filtriert man die Suspension über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan/Dichlormethan 3:1. Es lassen sich drei grüne Zonen eluieren:

Zone 1:

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 380 mg (68% d. Th.) des 1-(6-*tert*-Butyl-1-iodazulen-3-yl)-2-[6-*tert*-butyl-1-(trimethylsilylethinyl)azulen-3-yl]acetylen (**157**) als braune, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 175 - 177 °C (Zers.).

$C_{35}H_{37}ISi$ (612.67):

Ber.:	C 68.62	H 6.09
Gef.:	C 68.74	H 6.07.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 612 (3) [M^+], 78 (35) [$SiMe_3^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH), 2924 (CH), 2856 (CH), 2132 (-C≡C-), 1560, 854, 835.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.33	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	1.47	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	7.48-7.53	(m, 4 H, 5/7-H)
	8.03	(s, 1 H, 2-H)
	8.05	(s, 1 H, 2-H)
	8.14	(d, ^3J = 10.6 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.50	(d, ^3J = 10.6 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.56	(d, ^3J = 10.6 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.57	(d, ^3J = 10.6 Hz, 1 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.49 [$Si(\underline{\boldsymbol{C}}H_3)_3$], 31.91 [$C(\underline{\boldsymbol{C}}H_3)_3$], 39.03 [$\underline{\boldsymbol{C}}(CH_3)_3$], 73.84 (C-1), 88.76 (-C≡C-), 90.05 (-C≡C-), 98.50 (-C≡C-), 100.90 (-C≡C-), 109.96 (C-1/3), 110.57 (C-1/3), 112.77 (C-1/3), 123.10 (CH), 123.54 (CH), 123.98 (CH), 135.38 (CH), 136.07 (CH), 136.23 (CH), 138.53 (CH), 139.51 (C_{quart}), 140.24 (C_{quart}), 140.95 (CH), 141.45 (C_{quart}), 144.64 (CH), 164.13 (C-6), 164.32 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 249 nm (41800), 288 (61800), 307 (57100), 323 (49700), 333 (47700), 422 (20300), 435 (20400), 460 (20400), 626 (1210).

Zone 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 50 mg (13% d. Th. bzgl. **137**) des 6-*tert*-Butyl-1-[(6-*tert*-butyl-1-iodazulen-3-yl)ethinyl]-3-{[6-*tert*-butyl-1-(trimethylsilylethinyl)azulen-3-yl]ethinyl}azulens (**158**) als schwarze Kristalle, die bis 270 °C nicht Schmelzen.

$C_{51}H_{51}ISi$ (818.96):

Ber.:	C 74.80	H 6.28
Gef.:	C 75.20	H 6.54.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 818 (100) [M^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH), 2866 (CH), 2132 (-C≡C-), 1576, 1560, 1456, 1400, 840.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.33	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	1.48	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.49	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	7.48-7.55	(m, 6 H, 5/7-H)
	8.06	(s, 1 H, 2-H)
	8.08	(s, 1 H, 2-H)
	8.15	(s, 1 H, 2-H)
	8.16	(d, ^3J = 10.9 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.46	(d, ^3J = 10.6 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.57-8.64	(m, 4 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.49 [Si(**C**H_3)$_3$], 31.91 [C(**C**H_3)$_3$], 39.03 [**C**(CH_3)$_3$], 73.86 (C-1), 88.94 (-C≡C-), 89.26 (-C≡C-), 89.37 (-C≡C-), 90.19 (-C≡C-), 98.47 (-C≡C-), 100.92 (-C≡C-), 109.93 (C-1/3), 110.68 (C-1/3), 110.93 (C-1/3), 111.04 (C-1/3), 112.85 (C-1/3), 123.10 (CH), 123.54 (CH), 123.65 (CH), 123.95 (CH), 135.42 (CH), 136.05 (CH), 136.16 (CH), 136.26 (CH), 138.53 (CH), 139.53 (C_{quart}), 140.23 (C_{quart}), 140.30 (CH), 140.42 (C_{quart}), 140.48 (C_{quart}), 141.00 (CH), 141.44 (C_{quart}), 144.65 (CH), 164.14 (C-6), 164.32 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 248 nm (50800), 297 (80000), 325 (68700), 330 (68500) sh, 420 (34800), 455 (29900) sh, 631 (1660).

Zone 3:

Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. liefert 20 mg (6% d. Th. bzgl. **137**) des 6-*tert*-Butyl-1-[(6-*tert*-butyl-1-iodazulen-3-yl)ethinyl]-3-{[6-*tert*-butyl-1-((6-*tert*-butyl-1-(trimethylsilylethinyl)azulen-3-yl)ethinyl)azulen-3-yl]ethinyl}azulen (**159**) als schwarze Kristalle, die bis 270 °C nicht schmelzen.

$C_{67}H_{65}ISi$ (1025.24):

Ber.:	C 78.49	H 6.39
Gef.:	C 78.12	H 6.35.

Massenspektrum (FD):

m/z (%) = 1024 (100) [M^+], 513 (85), 79 (75).

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH), 2870 (CH), 2136 (-C≡C-), 1561, 858, 835.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.34	[s, 9 H, $Si(CH_3)_3$]
	1.49	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.51	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	7.50-7.56	(m, 8 H, 5/7-H)
	8.09	(s, 1 H, 2-H)
	8.13	(s, 1 H, 2-H)
	8.16	(d, ^{3}J = 10.8 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.19	(s, 1 H, 2-H)
	8.46	(d, ^{3}J = 10.6 Hz, 1 H, 4/8-H)
	8.58-8.65	(m, 6 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.47 [Si(**C**H_3)$_3$], 31.91 [C(**C**H_3)$_3$], 39.01 [**C**$(CH_3)_3$], 73.84 (C-1), 88.95 (-C≡C-), 89.36 (-C≡C-), 89.48 (-C≡C-), 90.23 (-C≡C-), 98.47 (-C≡C-), 100.96 (-C≡C-), 109.99 (C-1/3), 110.76 (C-1/3), 110.99 (C-1/3), 111.06 (C-1/3), 112.92 (C-1/3), 123.08 (CH), 123.60 (CH), 123.91 (CH), 135.42 (CH), 136.03 (CH), 136.15 (CH), 138.52 (CH), 139.55 (C_{quart}), 140.26 (C_{quart}), 140.49 (CH), 141.03 (CH), 141.45 (C_{quart}), 144.67 (CH), 164.13 (C-6), 164.31 (C-6). Die übrigen Signale sind verdeckt.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

λ_{max} (ε) = 247 nm (71800), 299 (111000), 330 (95000) sh, 422 (55100), 455 (45300) sh, 633 (2440).

52 Darstellung von 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-((6-*tert*-butyl-3-(6-*tert*-butyl-3-(trimethylsilylethinyl)azulen-1-yl)ethinyl)azulen-1-yl)ethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}-azulen (160)

Zu einer Suspension von 50 mg (0.07 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid, 25 mg (0.14 mmol) Kupfer(I)-iodid und 190 mg (0.31 mmol) 1-(6-*tert*-Butyl-1-iodazulen-3-yl)-2-[6-*tert*-butyl-1-(trimethylsilylethinyl)azulen-3-yl]acetylen (**157**) in 50 ml Triethylamin tropft man innerhalb 5 h eine Lösung von 100 mg (0.16 mmol) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-ethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}azulen (**153**) in 20 ml THF und läßt das Reaktionsgemisch noch 10 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend filtriert man über Aluminiumoxid (BII-III) mit Dichlormethan adsorptiv, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan/Dichlormethan 3:1. Aus der intensiv grünen Bande erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 50 mg (19% d. Th.) 6-*tert*-Butyl-1,3-bis{[(6-*tert*-butyl-3-((6-*tert*-butyl-3-(6-*tert*-butyl-3-(trimethylsilylethinyl)-azulen-1-yl)ethinyl)azulen-1-yl)ethinyl)azulen-1-yl]ethinyl}azulen (**160**) als schwarz-braune Kristalle, die bis 270 °C nicht schmelzen.

$C_{120}H_{116}Si_2$ (1614.42):

Ber.:	C 89.28	H 7.24
Gef.:	C 89.07	H 7.32.

Massenspektrum (ESI):

m/z (%) = 1612 (100) [M^+], 806 (20) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} (CH), 2920 (CH), 2862 (CH), 2135 (-C≡C-), 1578, 1361, 1246, 854, 836.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	0.34	[s, 18 H, $Si(CH_3)_3$]
	1.43	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.50	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.52	[s, 27 H, $C(CH_3)_3$]
	7.49-7.57	(m, 14 H, 5/7-H)
	8.08	(s, 2 H, 2’’’-H)
	8.20	(s, 2 H, 2’’-H)
	8.22	(s, 2 H, 2’-H)
	8.23	(s, 1 H, 2-H)
	8.47	(d, ^3J = 10.6 Hz, 2 H, 4"-H)
	8.60-8.68	(m, 12 H, 4/8-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 0.48 [Si($\underline{C}H_3)_3$], 31.93 [C($\underline{C}H_3)_3$], 32.03 [C($\underline{C}H_3)_3$], 39.01 [$\underline{C}(CH_3)_3$], 89.36 (-C≡C-), 89.56 (-C≡C-), 98.47 (-C≡C-), 100.97 (-C≡C-), 109.98 (C-1/3), 110.79 (C-1/3), 111.06 (C-1/3), 111.16 (C-1/3), 123.60 (CH), 123.92 (CH), 136.03 (CH), 136.19 (CH), 140.32 (C_{quart}), 140.50 (CH), 141.03 (CH), 141.45 (C_{quart}), 164.30 (C-6).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

λ_{max} (ε) = 249 nm (121000), 305 (201000), 330 (172000), 417 (101000), 459 (82100) sh, 640 (4300).

53 Darstellung von 1,4-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]benzol (162)

Zu einer Suspension von 330 mg (1.00 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**113**), 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid in 15 ml Triethylamin tropft man eine Lösung von 420 mg (2.00 mmol) Ethinylferrocen (**172**) in 10 ml Triethylamin. Die gelbe Reaktionsmischung wird noch 10 h

bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Umkristallisieren aus 50 ml Trichlormethan bei 0 °C liefert 356 mg (72% d. Th.) des 1,4-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]benzols (**162**) als orange Kristalle vom Schmelzpunkt 185 °C.

$C_{30}H_{22}Fe_2$ (494.20):

Ber.:	C 72.91	H 4.49
Gef.:	C 72.58	H 4.26.

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z (%) = 494 (100) [M^+], 373 (11) [M^+-FeCp], 247 (19) [M^+/2], 121 (28) [$FeCp^+$], 56 (12) [Fe^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2202 cm^{-1} (-C≡C-), 1519, 1104, 1030, 1005, 925, 829, 814, 501, 493.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2):

δ_H =	4.25	(s, 10 H, CpH)
	4.28	(t, ^3J = 1.8 Hz, 4 H, 3’/4’-H)
	4.51	(t, ^3J = 1.8 Hz, 4 H, 2’/5’-H)
	7.43	(s, 4 H, arom. H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 69.05 (C-3’/4’), 70.10 (C-Cp), 71.54 (C-2’/5’), 81.95 (C-1’), 131.34 (CH), 143.65 (C_{quart}). Die übrigen Signale konnten nicht beobachtet werden.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 275 nm (20000), 321 (29700), 360 sh (10600), 445 (2180).

Aus dem Filtrat lassen sich durch Chromatographie über Aluminiumoxid (BII-III) mit *n*-Hexan aus der vorlaufenden orangen Zone 40 mg (10% d. Th.) des 4-[(Ferrocen-1-yl)ethinyl]-1-iodbenzols (**226**) als orange Kristalle vom Schmelzpunkt 128 - 130°C isolieren.

$C_{18}H_{13}FeI$ (412.05):

Ber.:	C 52.47	H 3.18
Gef.:	C 52.31	H 3.04.

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z (%) = 412 (100) [M^+], 291 (5) [M^+-FeCp], 285 (14) [M^+-I], 227 (11) [M^+-$FeCp_2$], 121 (19) [$FeCp^+$], 56 (19) [Fe^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2928 cm^{-1} (C-H), 2203 (-C≡C-), 1491, 1390, 1161, 1107, 1059, 1033, 1006, 923, 830, 820, 543, 519, 497, 485.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	4.24	(s, 5 H, CpH)
	4.25	(t, ^3J = 1.8 Hz, 2 H, 3'/4'-H)
	4.50	(t, ^3J = 1.8 Hz, 2 H, 2'/5'-H)
	7.21	(m, 2 H, 2/6-H)
	7.66	(m, 2 H, 3/5-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 64.90 (C-1'), 69.11 (C-3'/4'), 70.12 (C-Cp), 71.55 (C-2'/5'), 84.59 (-C≡C-), 90.17 (-C≡C-), 93.33 (C-1), 123.59 (C-4), 133.01 (CH), 137.59 (CH).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

λ_{max} (ε) = 263 nm (23600), 306 (19900), 341 (3100), 447 (764).

54 Darstellung von 4,4'-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]biphenyl (178)

Zu einer Suspension von 406 mg (1.00 mmol) 4,4'-Diiodbiphenyl (**176**), 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid in 15 ml Triethylamin tropft man eine Lösung von 420 mg (2.00 mmol) Ethinylferrocen (**172**) in 10 ml Triethylamin. Die orange Reaktionsmischung wird noch 10 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Umkristallisieren aus 50 ml Trichlormethan bei 0 °C liefert 290 mg (51% d. Th.) des 1,4-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]biphenyls (**178**) als orange Kristalle, die bis 270 °C nicht schmelzen.

$C_{36}H_{26}Fe_2$ (570.30):

Ber.:	C 75.81	H4.60
Gef.:	C 75.37	H 4.59.

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z (%) = 570 (100) [M^+], 449 (8) [M^+-FeCp], 285 (17) [M^+/2], 121 (17) [$FeCp^+$], 56 (8) [Fe^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2207 cm^{-1} (-C≡C-), 1501, 1457, 1401, 1104, 1002, 923, 820, 497, 485.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2):

δ_H =	4.26	(s, 10 H, Cp-H)
	4.28	(t, ^3J = 1.9 Hz, 4 H, 3'/4'-H)
	4.53	(t, ^3J = 1.9 Hz, 4 H, 2'/5'-H)
	7.59	(m, 8 H, Phenyl-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 64.36 (C-1'), 68.27 (C-3'/4'), 69.24 (C-Cp), 70.67 (C-2'/5'), 84.56 (-C≡C-), 88.66 (-C≡C-), 122.43 (C_{quart}), 125.97 (CH), 130.98 (CH), 138.59 (C_{quart}).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

λ_{max} (ε) = 292 nm (28100) sh, 326 (49100), 363 (17900) sh, 441 (2620).

55 Darstellung von 2,5-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]thiophen (179)

Zu einer Suspension von 336 mg (1.00 mmol) 2,5-Diiodthiophen (**177**), 56 mg (0.08 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid in 15 ml Triethylamin tropft man eine Lösung von 420 mg (2.00 mmol) Ethinylferrocen (**172**) in 10 ml Triethylamin. Die orange Reaktionsmischung wird noch 10 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Umkristallisieren aus 75 ml *n*-Hexan bei 0 °C liefert 300 mg (60% d. Th.) des 2,5-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]thiophens (**179**) als orange Kristalle vom Schmelzpunkt 184 °C (Zers.).

$C_{28}H_{20}Fe_2S$ (500.23):

Ber.:	C 67.23	H 4.03
Gef.:	C 66.49	H 4.26.

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z (%) = 500 (100) [M^+], 250 (15) [M^+/2], 121 (5) [$FeCp^+$], 56 (5) [Fe^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3091 cm^{-1}, 2208 (-C≡C-), 1410, 1198, 1127, 1105, 1049, 1027, 1000, 912, 824, 811, 551, 526, 501, 487, 462.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	4.25	(s, 10 H, CpH)
	4.26	(t, ^3J = 1.9 Hz, 4 H, 2'/5'-H)
	4.51	(t, ^3J = 1.9 Hz, 4 H, 3'/4'-H)
	7.05	(s, 2 H, 3/4-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMRSpektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-unentkoppelt, DEPT):

δ_C = 64.43 (C-1'), 69.13 (C-3'/4'), 70.06 (C-Cp), 71.45 (C2'/5'), 78.60 (-C≡C-), 93.22 (-C≡C-), 124.56 (C-2/5), 130.22 (C-3/4).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

λ_{max} (ε) = 340 nm (23500), 363 (18100) sh, 445 (2960).

56 Darstellung von 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]-anthracen (180)

Zu einer Suspension aus 56 mg (0.16 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium-(II)-chlorid, 32 mg (0.08 mmol) Kupfer(I)-iodid und 430 mg (1.0 mmol) 9,10-Diiodanthracen[122] (**114**) in 20 ml Triethylamin wird eine Lösung von 420 mg (2.0 mmol) Ethinylferrocen (**172**) in 25 ml Triethylamin getropft und anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem man den roten Niederschlag abgesaugt hat, wäscht man diesen mehrmals mit heißem *n*-Hexan und löst ihn anschließend in der Siedehitze in wenig heißem Toluol. Bei -40°C kristallisieren 410 mg (69% d. Th.) des 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**180**) als feine, tiefrotschwarze Nadeln aus, die bis 230 °C nicht schmelzen.

$C_{38}H_{26}Fe_2$ (594.32):

Ber.:	C 76.80	H 4.41
Gef.:	C 77.16	H 4.60.

Massenspektrum (EI, 70eV):

m/z (%) = 594 (100) [M^+], 473 (8) [M^+-FeCp], 352 (11) [M^+-2FeCp], 350 (17), 297 (25) [M^+/2], 121 (42) [$FeCp^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3093 cm^{-1} (C-H), 3047 (C-H), 2930 (C-H), 2860 (C-H), 2210 (-C≡C-), 1610, 1420, 1405, 1378, 1351, 824, 770.

300 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	4.26	(s, 10 H, Cp-H)
	4.32	(t, ^3J = 1.8 Hz, 4 H, 3'/4'-H)
	4.67	(t, ^3J = 1.8 Hz, 4 H, 2'/5'-H)
	7.59	(m, 4 H, arom. H)
	8.58	(m, 4 H, arom.H).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

λ_{max} (ε) = 269 nm (74700), 295 (17200) sh, 444 (22800), 495 (13000).

57 Darstellung von 1,3-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]azulen (181)

Zu einer Suspension aus 190 mg (0.50 mmol) 1,3-Diiodazulen[55] (**42**), 16 mg (0.08 mmol) Kupfer(I)-iodid und 28 mg (0.04 mmol) Bis(triphenylphosphan)-palladium(II)-chlorid in 20 ml Triethylamin tropft man eine Lösung von 210 mg (2.0 mmol) Ethinylferrocen (**172**) in 20 ml Triethylamin und läßt 15 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend versetzt man mit 20 ml Dichlormethan, filtriert adsorptiv über Aluminiumoxid (B II-III) und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der orangebraune Rückstand wird aus *n*-Hexan oder Methanol umkristallisiert und man erhält 110 mg (40% d. Th.) des 1,3-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]azulens (**181**) als gelbbraune Kristalle vom Schmelzpunkt 199 - 201 °C (Zers.).

$C_{34}H_{24}Fe_2$ (544.26):

Ber.:	C 75.03	H 4.44
Gef.:	C 74.50	H 4.22.

Massenspektrum (EI; 70eV):

m/z (%) = 544 (100) [M^+], 423 (6) [M^+-FeCp], 302 (6) [M^+-2FeCp], 272 (14) [M^+/2], 121 (11) [$FeCp^+$], 56 (6) [Fe^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3094 cm^{-1} (C-H), 2198 (-C≡C-), 1568, 1445, 1413, 1385, 1356, 1290, 1106, 1063, 1024, 1001, 849, 871, 819, 739, 576, 535, 502, 484.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	4.27	(t, ^3J = 1.9 Hz, 4 H, 3'/4'-Cp-H)
	4.28	(s, 10 H, Cp-H)
	4.57	(t, ^3J = 1.9 Hz, 4 H, 2'/5'-Cp-H)
	7.26	(t, ^1J = 9.9 Hz, 2 H, 5/7-H)
	7.64	(t, ^1J = 9.9 Hz, 1 H, 6-H)
	8.06	(s, 1 H, 2-H)
	8.49	(d, ^1J = 9.3 Hz, 2 H, 4/8-H)

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$,^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 66.15 (1'-C), 68.90 (3'/4'-Cp-C), 70.15 (Cp-C), 71.50 (2'/5'-Cp-C), 81.02 (-C≡C-), 92.68 (-C≡C-), 111.34 (1/3-C), 125.08 (5/7-C), 137.00 (4/8-C), 139.96 (2-C), 141.28 (6-C), 141.51 (4a/8a-C).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan, qualitativ):

λ_{max} = 258 nm, 308 sh, 319, 412, 615, 659, 725.

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 255 nm (36500), 319 (38800), 413 (10400), 647 (387), 700 (306).

58 Darstellung von 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)ethinyl]anthracen (200)

Zu einer Suspension aus 387 mg (0.90 mmol) 9,10-Diiodanthracen[122] (**114**), 32 mg (0.16 mmol) Kupfer(I)-iodid und 56 mg Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid in 10 ml Triethylamin tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 404 mg (2.00 mmol) 1,3-Di-*tert*-butyl-5-vinylidencyclopentadien[119] (**174**) in 10 ml Triethylamin. Nach 48 h Rühren wird die Reaktionslösung über Aluminiumoxid (BII-III) mit Ether adsorptiv filtriert und nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. über Aluminiumoxid (BII-III) und 0.5 bar Stickstoff-Überdruck chromatographiert. Aus der leuchtend orangen Zone lassen sich nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 340 mg (65% d. Th.) des 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)ethinyl]-anthracens (**200**) als leuchtend rote Kristalle vom Schmelzpunkt 193 - 195 °C isolieren.

$C_{44}H_{50}$ (578.40):

Ber.:	C 91.29	H 8.71
Gef.:	C 91.45	H 8.88.

Massenspektrum (EI, 70eV):

m/z (%) = 578 (100) [M^+], 563 (4) [M^+-CH_3], 522 (13) [M^+-C_4H_8], 521 (9) [M^+-C_4H_9], 57 (58) [$C_4H_8^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3070 cm^{-1} (C-H), 2960 (C-H), 2860 (C-H), 2170 (-C≡C-), 1600, 1460, 1405, 1360 ($C(CH_3)_3$), 1260, 1090, 1020, 810, 760, 640.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.25	[s, 18 H, 4'-$C(CH_3)_3$]
	1.50	[s, 18 H, 2'-$C(CH_3)_3$]
	3.46	(s, 4 H, 5'-H)
	6.31	(s, 2 H, 3'-H)
	7.55-7.58	(m, 4 H, 2/3/6/7-H)
	8.57- 8.61	(m, 4 H, 1/4/5/8-H).

300-MHz-^{1}H-NMR-NOE-Differenzspektrum ($CDCl_3$):

	Eingestrahlt bei:	Signalverstärkung bei:
δ_H =	1.25 [4'-C(CH_3)$_3$]	3.46 (s, 4'-H) und 6.31 (s, 3'-H)
	1.50 [2'-C(CH_3)$_3$]	6.31 (s, 3'-H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, ^{1}H-entkoppelt, DEPT):

δ_C = 29.30 [C(**C**H$_3$)$_3$], 29.74 [C(**C**H$_3$)$_3$], 32.67 [**C**(CH$_3$)$_3$], 33.03 [**C**(CH$_3$)$_3$], 45.17 (5'-C), 91.98 (-C≡C-), 100.33 (-C≡C-), 114.25 (1'-C), 117.84 (9 u. 10-C), 124.96 (3'-C), 125.18 (CH), 126.32 (CH), 130.81 (C_{quart}), 159.49 (2'-,4'-C), 159.58 (2',4'-C).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

λ_{max} (ε) = 224 nm (32800), 250 (30500) sh, 272 (53400) sh, 279 (62800), 331 (15200), 455 (31900) sh, 475 (40200), 495 (31600).

59 Umsetzung von 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)ethinyl]anthracen (200) mit *n*-BuLi und D_2O

Zu 58 mg (0.10 mmol) 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)ethinyl]-anthracen (**200**) in 10 ml wasserfreiem THF werden bei Raumtemperatur 0.15 ml (0.24 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft und die gebildete blauviolette Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach gibt man 1 ml D_2O dazu und wobei die Farbe wieder nach Orangegrün umschlägt. Anschließend läßt man noch 10 min bei Raumtemperatur rühren und versetzt mit 30 ml Ether. Die organische Phase wird noch zweimal mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird über Aluminiumoxid (BII-III) und 0.5 bar Stickstoff-Überdruck chromatographiert. Es läßt sich eine orangerote Zone eluieren, aus der man nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 55 mg (93% d. Th.) des 9,10-Bis[(5-deutero-2,4-di-*tert*-butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)ethinyl]anthracens (**208**) als leuchtend rote Kristalle vom Schmelzpunkt 192 °C gewonnen werden. Der Deuterierungsgrad wurde ^{1}H-NMR-spektroskopisch zu 95% bestimmt.

$C_{44}H_{48}D_2$ (580.40):

Massenspektrum (EI, 70eV):

m/z (%) = 580 (100) [M^+].

60 Darstellung von Dilithium-9,10-bis[(2,4-di-*tert*-butyl-cyclopentadienid)ethin-1-yl]anthracen (197)

Ein ausgeheizter und mit Stickstoff belüfteter Schlenkkolben (Volumen ca. 3 ml) mit seitlich angeschmolzenen NMR-Röhrchen wird mit einem Septum verschlossen und mit 0.14 ml (0.22 mmol) einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan gefüllt. Anschließend gibt man bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 58 mg (0.1 mmol) 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)ethinyl]anthracen (**200**) in 1 ml wasserfreiem THF hinzu. Nach 30 min evakuiert man vorsichtig die Apparatur und trocknet nach Verdampfen des Lösungsmittels den verbleibenden grauvioletten Rückstand 30 min bei 10^{-3} Torr. Dann belüftet man mit Stickstoff und löst den Rückstand in 1 ml [D_8]-THF. Anschließend überführt man die dunkelviolette Lösung durch Kippen in das NMR-Röhrchen und kühlt mit flüssigem Stickstoff langsam ab, wobei sich die Lösung türkisgrün färbt. Im Anschluß daran evakuiert man (10^{-3} Torr), trennt das Röhrchen durch Abschmelzen vom Schlenkkolben ab und erwärmt die Probe vorsichtig auf Raumtemperatur, wobei sich die Lösung wieder dunkelviolett färbt.

$C_{44}H_{48}Li_2$ (590.41):

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ([D_8]-THF):

δ_H =	1.22	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	1.48	[s, 18 H, $C(CH_3)_3$]
	5.64	(d, ^4J = 2.0 Hz, 2 H, CH)
	6.08	(d, ^4J = 2.0 Hz, 2 H, CH)
	7.20-7.52	(m, 4 H, aromat. H)
	8.30-8.60	(m, 4 H, aromat. H).

61 Darstellung von 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylferrocen-1-yl)ethinyl]anthracen (195)

Zu 147 mg (0.25 mmol) 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)ethinyl]-anthracen (**200**) in 20 ml wasserfreiem *n*-Hexan und 15 ml wasserfreiem THF werden bei Raumtemperatur 0.33 ml (0.52 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft und die gebildete blauviolette Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach gibt man 372 mg (1.00 mmol) (η^6-*p*-Xylol)(η^5-cyclopentadienyl)eisenhexafluoro-phosphat (**209**) dazu und bestrahlt die violette Suspension 5 h mit einer externen Photolampe (250 W), wobei ein Farbumschlag nach Dunkelrot erfolgt. Anschließend läßt man noch 15 h bei Raumtemperatur rühren und hydrolysiert dann mit 20 ml gesättigter, wäßriger Ammoniumchloridlösung. Die organische Phase wird zweimal mit je 30 ml Ammoniumchloridlösung gewaschen und schließlich mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird an Kieselgel mit *n*-Pentan/Toluol 30:1 chromatographiert. Dabei läßt sich eine orangerote und eine rote Zone eluieren:

<u>Zone 1:</u>

Aus der orangeroten Lösung resultieren nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 15 mg (12 % d. Th.) des 9-[(2,4-Di-*tert*-butylferrocen-1-yl)ethinyl]-10-[(2,4-di-*tert*-butyl-cyclopenta-1,3-dien-1-yl)ethinyl]anthracens (**218**) als rotes Öl. Kristallisation aus wenig Methanol bei -40 °C liefert rote Kristalle vom Schmelzpunkt 86 - 88 °C.

$C_{49}H_{54}Fe$ (698.36):

Ber.:	C 84.20	H 7.79
Gef.:	C 83.65	H 7.80.

Massenspektrum (70 eV):

m/z (%) = 698 (100) [M^+], 642 (6) [M^+-C_4H_8], 641 (6) [M^+-C_4H_9],626 (17), 121 (2)[$FeCp^+$], 56 (2) [Fe^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3400 cm^{-1} (C-H), 2960 (C-H), 2155 (-C≡C-), 1450, 1350 ($C(CH_3)_3$), 1240, 1020, 810, 760.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.26	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	1.30	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	1.51	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	1.55	[s, 9 H, $C(CH_3)_3$]
	3.48	(d, ^4J = 0.6 Hz, 2 H, 5’-H)
	4.13	(d, ^4J = 1.8 Hz, 1 H, 3’’-H)
	4.33	(s, 5 H, Cyclopentadienyl-H)
	4.57	(d, ^4J = 1.8 Hz, 1 H, 5’’-H)
	6.32	(s, 1 H, 3’-H)
	7.56-7.64	(m, 4 H, aromat. H)
	8.59-8.67	(m, 4 H, aromat. H).

300-MHz-^{1}H-NMR-NOE-Differenzspektrum ($CDCl_3$):

	Eingestrahltes Signal:	Signalverstärkung:
δ_H =	1.26 [$C(CH_3)_3$]	3.48 (5’-H)
		6.32 (3’-H)
	1.30 [$C(CH_3)_3$]	4.13 (3’-H)
		4.33 (Cp-H)
	1.51 [$C(CH_3)_3$]	6.32 (3’-H)
	1.55 [$C(CH_3)_3$]	4.13 (3’-H).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 215 nm (47600), 262 (45500) sh, 270 (52500), 317 (10500), 340 (7750) sh, 455 (24700), 473 (22900).

Zone 2:

Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man aus dem roten Eluat 65 mg (44 % d. Th.) des 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**195**) als rote Kristalle vom Schmelzpunkt 240 °C. Umkristallisieren aus *n*-Pentan liefert röntgenfähige Einkristalle als dunkelrote Rhomben.

$C_{54}H_{58}Fe_2$ (818.32):

Ber.:	C 79.22	H 7.14
Gef.:	C 79.55	H 7.58.

Massenspektrum (EI, 70 eV):

m/z (%) = 818 (100) [M^+], 803 (5) [M^+-CH_3], 409 (29) [M^+/2], 121 (10) [$FeCp^+$], 57 (29) [$C_4H_9^+$].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2900 cm^{-1} (C-H), 2180 (-C≡C-), 1450, 1360 (-C(CH_3)$_3$), 1250, 1110, 935, 815, 760.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.30	[s, 18 H, 4'-C(CH_3)$_3$]
	1.55	[s, 18 H, 2'-C(CH_3)$_3$]
	4.13	(d, ^3J = 1.8 Hz, 2 H, 3'-H)
	4.34	(s, 10 H, Cyclopentadienyl-H)
	4.57	(d, ^3J = 1.8 Hz, 2 H, 5'-H)
	7.60-7.65	(m, 4 H, aromat. H)
	8.64-8.70	(m, 4 H, aromat. H).

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$,^{1}H-gekoppelt, DEPT):

δ_C = 30.78 [**C**(CH_3)$_3$], 31.55 [C(**C**H_3)$_3$], 31.65 [C(**C**H_3)$_3$], 32.03 [**C**(CH_3)$_3$], 61.14 (C_{quart}), 64.55 (CH-Cp), 69.84 (CH-Cp), 70.59 (CH-Cp), 84.99 (C_{quart}), 100.90 (C_{quart}), 101.30 (C_{quart}), 103.44 (C_{quart}), 118.88 (C_{quart}), 126.47 (CH), 127.44 (CH), 132.30 (CH).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

λ_{max} (ε) = 267 (74700) nm, 300 (17200) sh, 441 (22800), 490 (13000) sh.

62 Umsetzung von 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]-anthracen (180) mit Iod

Zu einer Lösung von 59 mg (0.10 mmol) 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracen (**180**) in 50 ml Acetonitril tropft man bei 50 °C eine Lösung von 38 mg (0.15 mmol) Iod in 10 ml Acetonitril und läßt anschließend auf Raumtemperatur abkühlen. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und mit *n*-Pentan gewaschen. Man erhält 30 mg (31% d. Th.) des [Fe(II)Fe(III)]-9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**221**) als grünschwarze Nadeln, die bis 250 °C nicht schmelzen.

$C_{38}H_{26}Fe_2I_3$ (975.02):

Ber.:	C 46.81	H 2.69
Gef.:	C 46.42	H 2.58.

FT-IR-Spektrum (KBr)

$\tilde{\nu}$ = 3087 cm^{-1}, 2200 (-C≡C-), 1619, 1434, 1365 (-$C(CH_3)_3$), 1106, 1021, 1004, 915, 820, 762, 638, 503, 485.

UV/Vis-NIR-Spektrum (Acetonitril):

λ_{max}(ε) = 265 nm (48100), 290 (54900), 361 (21500), 435 (12600), 485 (10200) sh, 740 (1220), 1108 (1160).

63 Darstellung von 2,2‘,4,4‘-Tetra-*tert*-butyl-1,1‘-Bis{[4-(ferrocen-1-yl)ethinyl]phen-1-yl]ethinyl}ferrocen (227)

Zu einer Suspension aus 100 mg (0.24 mmol) 4-[(Ferrocen-1-yl)ethinyl]-1-iodbenzol (**226**), 8 mg (0.01 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 4 mg

(0.02 mmol) Kupfer(I)-iodid in 20 ml Triethylamin wird innerhalb 5 min eine Lösung von 54 mg (0.12 mmol) 2,2‘,4,4‘-Tetra-*tert*-butyl-1,1‘-diethinylferrocen (**175**) in 10 ml Triethylamin getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur, adsorptiver Filtration der dunkelbraunen Reaktionslösung über Aluminiumoxid (B II-III) mit Ether und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der orangerote Rückstand an Kieselgel mit *n*-Hexan chromatographiert. Es können drei orange Zonen eluiert werden:

Zone 1:

Aus dem orangegelben Eluat erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 14 mg (25% d. Th.) 2,2‘,4,4‘-Tetra-*tert*-butyl-1,1‘-diethinylferrocen (**175**) zurück.

2. Zone:

Aus der orangen Zone lassen sich nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. 59 mg (60% d. Th.) 4-[(Ferrocen-1-yl)ethinyl]-1-iodbenzol (**226**) zurückgewinnen.

3. Zone:

Aus der roten Zone werden nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus wenig Methanol/Dichlormethan (1:1) 30 mg (24% d. Th.) des Darstellung von 2,2‘,4,4‘-Tetra-*tert*-butyl-1,1‘-bis{[4-(ferrocen-1-yl)ethinyl]phen-1-yl]ethinyl}ferrocen (**227**) als dunkelrote Kristalle isoliert, die sich ab 250 °C zersetzen.

$C_{66}H_{66}Fe_3$ (1026.79):

Ber.:	C 77.20	H 6.48
Gef.:	C 76.69	H 6.51.

Massenspektrum (FD, 5-12 mA):

m/z (%) = 1026 (100) [M^+], 513 (47) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2957 cm^{-1} (C-H), 2206 (-C≡C-), 1650, 1560, 1515, 1460, 1363 (-$C(CH_3)_3$), 834.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (293 K, $CDCl_3$):

δ_H =	1.30	[br. s, 18 H, 2x $C(CH_3)_3$]
	1.46	[br. s, 18 H, 2x $C(CH_3)_3$]
	4.25	(s, 18 H, Cp-H)
	4.50-4.52	(m, 4 H, 3/3‘/5/5‘-H)
	7.38-7.45	(m, 8 H, aromat. H].

75.40-MHz-^{13}C-NMR-Spektrum (233 K, $CDCl_3$, ^{1}H-gekoppelt):

δ_C = 30.29 [C(***C***$H_3)_3$], 30.58 [***C***$(CH_3)_3$], 30.89 [***C***$(CH_3)_3$], 30.90 [C(***C***$H_3)_3$], 31.68 [***C***$(CH_3)_3$], 31.69 [C(***C***$H_3)_3$], 31.92 [***C***$(CH_3)_3$], 31.93 [C(***C***$H_3)_3$], 61.44 (Cp-C), 63.52 (Cp-C), 64.54 (Cp-C), 65.50 (Cp-CH), 68.25 (Cp-CH), 68.95 (Cp-C), 68.96 (Cp-CH), 69.27 (C_{quart}), 69.27 (Cp-CH), 69.93 (Cp-C), 69.93 (Cp-CH), 70.09 (C_{quart}), 70.09 (Cp-CH), 71.25 (Cp-C), 71.25 (Cp-CH), 72.03 (Cp-CH), 85.48 (C_{quart}), 88.81 (C_{quart}), 90.04 (-C≡C-), 90.78 (-C≡C-), 92.74 (-C≡C-), 93,04 (-C≡C-), 99.16 (-C≡C-), 100.50 (-C≡C-), 101.51 (-C≡C-), 101.86 (-C≡C-), 122.32 (C_{quart}), 123.27 (C_{quart}), 130.39 (CH), 131.09 (CH).

UV/Vis-Spektrum (Dichlormethan):

λ_{max} (ε) = 290 nm (46600), 306 (47700), 323 (56400), 455 (4350).

64 Darstellung von 2,2’,4,4’-Tetra-*tert*-butyl-1,1’-bis[(4-iodphen-1-yl)ethinyl]ferrocen (228)

Zu einem Gemisch aus 321 mg (0.97 mmol) 1,4-Diiodbenzol (**113**), 18 mg (0.03 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 10 mg (0.03 mmol) Kupfer(I)-iodid in 20 ml Triethylamin wird innerhalb 5 min eine Lösung von 147 mg

(0.32 mmol) 2,2‘,4,4‘-Tetra-*tert*-butyl-1,1‘-diethinylferrocen (**175**) in 10 ml Triethylamin zugetropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird die dunkelbraune Lösung adsorptiv über Aluminiumoxid (B II-III) mit Ether filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Chromatographie des orangeroten Rückstandes an Kieselgel mit *n*-Hexan erhält man aus der vorlaufenden orangen Zone nach Entfernung des Lösungsmittel i. Vak. und Umkristallisieren aus wenig Methanol/Dichlormethan (1:1) 148 mg (54% d. Th.) des 2,2’,4,4’-Tetra-*tert*-butyl-1,1’-bis[(4-iodphen-1-yl)ethinyl]ferrocen (**228**) als dunkelrote Kristalle vom Schmelzpunkt 171 - 173 °C.

$C_{42}H_{48}FeI_2$ (862.08):

Ber.:	C 58.52	H 5.61
Gef.:	C 58.43	H 5.63.

Massenspektrum (FD, 5-12 mA):

m/z (%) = 862 (100) [M^+].

FT-IR-Spektrum (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2955 cm^{-1} (C-H), 2208 (-C≡C-), 1490, 1460, 1390 (-$C(CH_3)_3$), 1243, 1005 (Aryl-I), 853, 815, 669.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum (293 K, $CDCl_3$):

δ_H =	1.22-1.29	[m, 18 H, 2x $C(CH_3)_3$]
	1.45	[m, 18 H, 2x $C(CH_3)_3$]
	4.22-4.23	(m, 4 H, Cp-H)
	7.16-7.19	(m, 4 H, aromat. 2/2’-H)
	7.63-7.67	(m, 4 H, aromat. 3/3’-H].

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):

λ_{max} (ε) = 268 nm (42800) sh, 277 (46300), 326 (40100), 479 (1120).

65 Umsetzung des 2,2’,4,4’-Tetra-*tert*-butyl-1,1’-bis[(4-iodphen-1-yl)ethinyl]-ferrocen (228) mit Ethinylferrocen (172)

Zu einer Suspension aus 148 mg (0.17 mmol) 2,2’,4,4’-Tetra-*tert*-butyl-1,1’-bis[(4-iodphen-1-yl)ethinyl]ferrocen (**228**), 10 mg (0.01 mmol) Bis(triphenylphosphan)palladium(II)-chlorid und 5 mg (0.03 mmol) Kupfer(I)-iodid in 20 ml Triethylamin wird innerhalb 3 h eine Lösung von 74 mg (0.35 mmol) Ethinylferrocen (**172**) in 20 ml Triethylamin zugetropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur, adsorptiver Filtration über Aluminiumoxid (B II-III) mit Ether und anschließender Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Ether 20:1 isoliert man nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. 150 mg (86% d. Th.) des 2,2’,4,4’-Tetra-*tert*-butyl-1,1‘-Bis{[4-(ferrocen-1-yl)ethinyl]phen-1-yl]ethinyl}ferrocens (**227**) als orangerotes Öl, das aus wenig Methanol/Dichlormethan (1:1) als dunkelrote Kristalle gewonnen wird. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen in Versuch 63 beschriebenen überein.

66 Darstellung von 6,8,11,13,19,21,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrain (232)

Zu einer Suspension aus 181 mg (1.0 mmol) Kupfer(II)-acetat in 70 ml siedendem Pyridin tropft man innerhalb 2 h eine Lösung von 120 mg (0.26 mmol) 2,2’,4,4’-Tetra-*tert*-butyl-1,1’-diethinylferrocen (**175**) in 10 ml Pyridin und erhitzt das Reaktionsgemisch 5 h zum Sieden. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mehrmals mit Ether extrahiert, die Lösung filtriert und mit 2 N Salzsäure und Wasser neutral gewaschen. Man trennt die Phasen, trocknet die org. Phase mit Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit *n*-Pentan. Es lassen sich eine vorlaufende himbeerrote Zone und eine langestreckte orange Zone isolieren:

Zone 1:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 35 mg (28% d. Th.) des 6,8,11,13,19,21,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains (**232**) als rote Nadeln, die bis 230 °C nicht schmelzen.

$C_{60}H_{80}Fe_2$ (912.99):

Ber.:	C 78.93	H 8.83
Gef.:	C 78.51	H 8.93.

Massenspektrum (EI; 70 eV):
m/z (%) = 912 (100) [M^+], 456 (28) [M^{2+}].

FT-IR-Spektrum (KBr):
$\tilde{\nu}$ = 2959 cm^{-1} (C-H), 2867 (C-H), 2196 (-C≡C-), 2134 (-C≡C-), 1483, 1459, 1391, 1359, 1247, 1215, 1045, 1015, 939, 853, 671, 493.

300-MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

δ_H =	1.26	[s, 18 H, 2x $C(CH_3)_3$]
	1.43	[s, 18 H, 2x $C(CH_3)_3$]
	3.97	(br. s., 4 H, Cp-H)
	4.22	(br. s., 4 H, Cp-H).

UV/Vis-Spektrum (*n*-Hexan):
$\lambda_{max}(\varepsilon)$ = 232 nm (105000), 308 (20500), 492 (1550).

Zone 2:

Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 20 mg orange Kristalle, bei denen es sich um ein Oligomerengemisch 1,1‘-butadiinylen-verbrückter 2,2‘,4,4‘-Tetra-*tert*-butylferrocene **233** (n = 2 – 4) handelt. Eine Trennung der verschiedene Oligomeren gelang auch durch mehrfache, fraktionierte Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan nicht.

Zone 3:

Eluieren der Säule mit Ether liefert eine tiefrote Zone, die nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 50 mg dunkelrote, glasige Kristalle liefert, bei denen es sich um höhere Oligomere **234** mit (n = 5 – 20) handelt.

C Röntgenstrukturanalysen

Röntgenstrukturanalysen

i 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylen (10)

Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ (Graphitmonochromator, λ = 0.71093 Å), T = 303 K; Kristallabmessungen 0.8 x 0.15 x 0.1 mm^3; $C_{22}H_{14}$; M_r = 278.36; *a* = 18.861(2), *b* = 18.861(2), *c* = 8.436(2) Å, α = 90.0(0), β = 90.0(0), γ = 90.0(0) , V = 3001.0(8) $Å^3$; tetragonal, Raumgruppe I41, Z = 8, $\rho_{ber.}$ = 1.232 g/cm^3, μ = 0.07 mm^{-1}, 1897 unabhängige Reflexe mit $1.53 \leq 2\Theta \leq 22.89°$, 1779 beobachtete mit $F_0 \leq 4\sigma(F)$; R(F) = 0.0357, $R_w(F)$ = 0.0999.

Verfeinerung: SHELXS-86[168], SHELXL-93[169], LSQ-Rechnung, Differenzfouriersynthese, H-Atome der *tert*-Butylgruppen geometrisch positioniert.

Graphik: PLUTON-93[170]

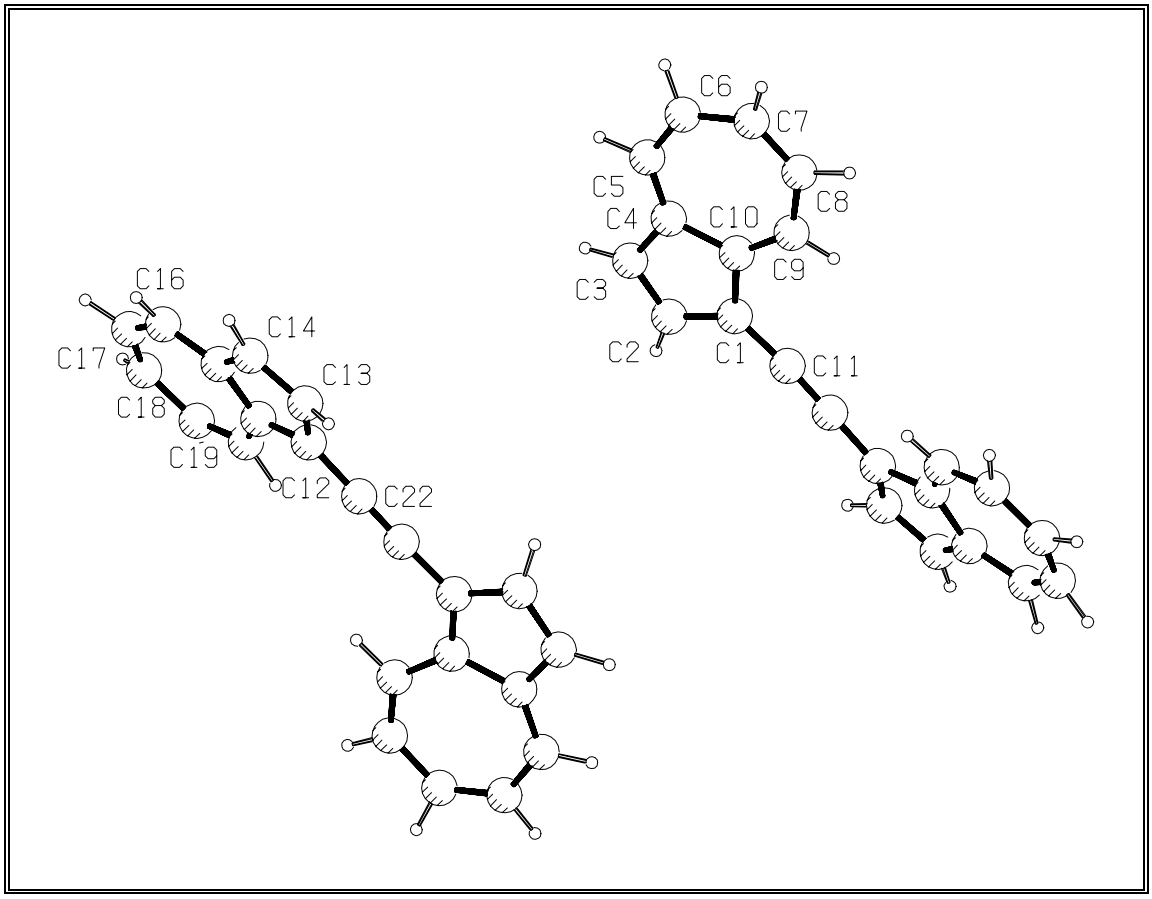


Abbildung 65: Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**).

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(1)	4508(2)	941(2)	-434(7)	42(1)
C(2)	4177(3)	1232(2)	-1772(8)	54(1)
C(3)	3870(3)	1867(3)	-1445(7)	57(2)
C(4)	3995(2)	2040(2)	149(7)	46(1)
C(5)	3764(3)	2636(2)	950(8)	57(2)
C(6)	3880(3)	2834(3)	2470(9)	64(2)
C(7)	4262(3)	2475(3)	3676(6)	62(2)
C(8)	4602(3)	1838(3)	3624(7)	55(2)
C(9)	4662(2)	1374(2)	2312(7)	45(1)
C(10)	4403(2)	1447(2)	847(7)	41(1)
C(11)	4859(2)	290(2)	-316(6)	44(1)
C(12)	5502(2)	4047(2)	2837(7)	41(1)
C(13)	5822(3)	3777(2)	4240(8)	54(2)
C(14)	6126(3)	3119(3)	3879(7)	60(2)
C(15)	6008(2)	2972(2)	2271(7)	47(1)
C(16)	6227(3)	2356(3)	1511(8)	55(2)
C(17)	6120(3)	2167(3)	-99(8)	61(2)
C(18)	5765(3)	2515(3)	-1239(7)	58(2)
C(19)	5404(3)	3165(3)	-1169(7)	54(1)
C(20)	5326(2)	3622(2)	55(7)	45(1)
C(21)	5590(2)	3568(2)	1635(6)	38(1)
C(22)	5143(2)	4717(2)	2785(6)	41(1)
H(2)	4235(12)	1029(12)	-2904(35)	36(6)
H(3)	3643(16)	2179(19)	-2184(55)	52(11)
H(5)	3567(16)	3040(15)	132(43)	59(10)
H(6)	3810(19)	3353(19)	2743(48)	83(12)
H(7)	4202(18)	2696(18)	4682(56)	59(10)
H(8)	4833(20)	1601(21)	4703(59)	74(14)
H(9)	4980(15)	989(14)	2481(38)	40(9)
H(13)	5928(22)	4122(22)	5112(64)	105(17)
H(14)	6432(21)	2773(25)	4552(74)	93(17)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
H(16)	6594(15)	2065(13)	2044(41)	48(8)
H(17)	6402(13)	1729(13)	-401(35)	40(7)
H(18)	5634(23)	2250(24)	-2253(69)	99(19)
H(19)	5150(17)	3257(18)	-2045(55)	55(11)
H(20)	5117(15)	4116(16)	-142(42)	47(9)

Tabelle 27: Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente U-Werte ($Å^2$ x 10^3) des 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**). Die Numerierung der Atome folgt der Abbildung 65, S. 290 und entspricht nicht der Nomenklatur.

ii 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracen (180)

Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ (Graphitmonochromator, λ = 0.71093 Å), T = 299 K; Kristallabmessungen 1.0 x 0.175 x 0.15 mm^3; $C_{38}H_{26}Fe_2$; M_r = 594.34; *a* = 11.117(9), *b* = 17.275(3), *c* = 14.407(3) Å, α = 90.0(0), β = 96.97(3), γ = 90.0(0) , V = 2746(2) $Å^3$; monoklin, Raumgruppe P21/c, Z = 4, $\rho_{ber.}$ = 1.437 g/cm^3, μ = 1.08 mm^{-1}, 4709 unabhängige Reflexe mit $1.85 \leq 2\Theta \leq 22.99°$, 3806 beobachtete mit $F_0 \leq 4\sigma(F)$; R(F) = 0.0533, $R_w(F)$ = 0.1711.

Verfeinerung: SHELXS-86[168], SHELXL-93[169], LSQ-Rechnung, alle H-Atome aus Differenzfouriersynthese gefunden.

Graphik: PLUTON-93[170]

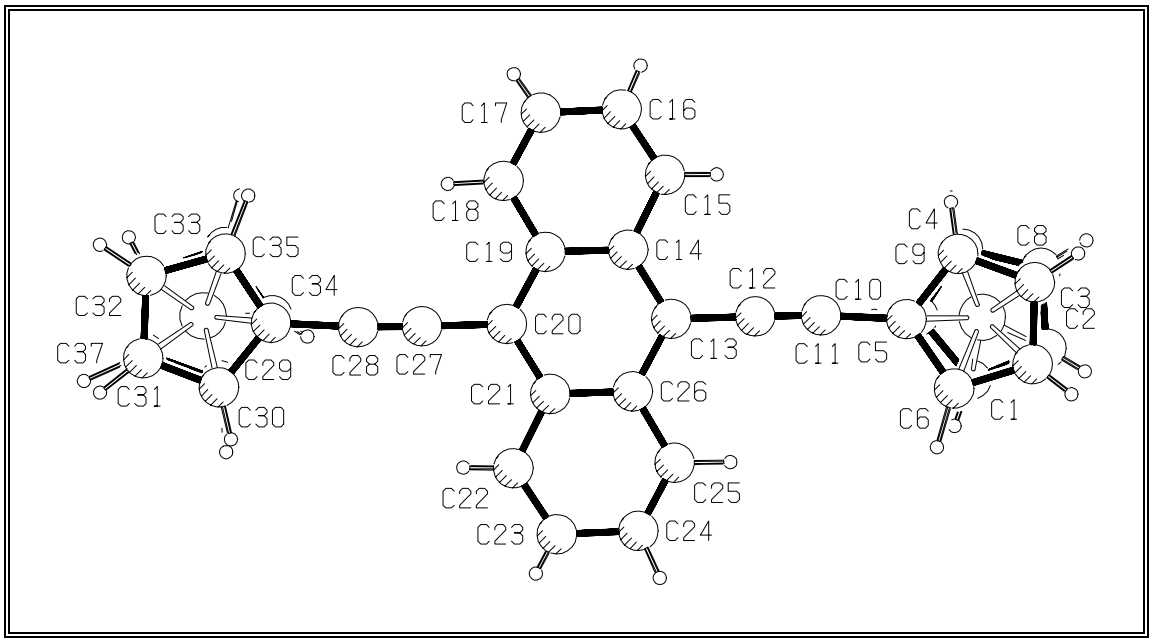


Abbildung 66: Röntgenstrukturanalyse des 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**180**).

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(1)	9044(6)	3587(4)	1589(4)	78(2)
C(2)	8614(6)	3041(4)	2185(4)	73(2)
C(3)	7363(7)	3111(4)	2135(4)	79(2)
C(4)	7010(7)	3693(4)	1498(4)	84(2)
C(5)	8020(8)	3994(4)	1148(4)	84(2)
C(6)	8731(5)	2356(3)	-176(3)	59(1)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(7)	8409(6)	1779(3)	443(4)	67(2)
C(8)	7143(6)	1796(3)	456(4)	66(2)
C(9)	6650(5)	2375(3)	-162(3)	59(1)
C(10)	7625(5)	2736(3)	-564(3)	51(1)
C(11)	7510(5)	3384(3)	-1230(3)	55(1)
C(12)	7472(4)	3842(3)	-1792(3)	50(1)
C(13)	7437(4)	4422(2)	-2513(3)	41(1)
C(14)	6326(4)	4737(2)	-2902(3)	43(1)
C(15)	5203(5)	4520(3)	-2581(4)	60(1)
C(16)	4155(5)	4853(4)	-2952(5)	77(2)
C(17)	4135(5)	5401(4)	-3657(4)	72(2)
C(18)	5150(4)	5609(3)	-4000(3)	56(1)
C(19)	6283(4)	5285(2)	-3639(3)	40(1)
C(20)	7363(4)	5518(2)	-3976(3)	39(1)
C(21)	8486(4)	5199(2)	-3585(3)	42(1)
C(22)	9598(5)	5412(3)	-3914(3)	58(1)
C(23)	10657(5)	5088(4)	-3531(4)	77(2)
C(24)	10683(5)	4551(4)	-2800(4)	72(2)
C(25)	9667(4)	4347(3)	-2470(3)	56(1)
C(26)	8524(4)	4656(2)	-2846(3)	41(1)
C(27)	7317(4)	6084(3)	-4729(3)	50(1)
C(28)	7275(4)	6520(3)	-5283(3)	50(1)
C(29)	7131(4)	7117(3)	-6041(3)	53(1)
C(30)	8084(5)	7455(3)	-6481(4)	63(1)
C(31)	7573(7)	8000(4)	-7121(4)	78(2)
C(32)	6304(6)	8011(4)	-7098(4)	72(2)
C(33)	6023(5)	7463(3)	-6433(3)	62(1)
C(34)	7449(13)	8460(4)	-4418(5)	126(4)
C(35)	6356(9)	8832(5)	-4812(6)	109(3)
C(36)	6699(9)	9362(4)	-5465(6)	101(3)
C(37)	7932(8)	9340(4)	-5489(5)	95(2)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(38)	8415(8)	8809(4)	-4851(5)	100(2)
Fe(1)	7866(1)	2848(1)	850(1)	51(1)
Fe(2)	7185(1)	8272(1)	-5810(1)	62(1)
H(1)	9746(58)	3689(39)	1452(45)	93
H(2)	8974(58)	2685(37)	2419(45)	87
H(3)	6954(59)	2742(38)	2441(46)	95
H(4)	6215(62)	3810(41)	1416(46)	100
H(5)	7970(62)	4276(44)	738(48)	101
H(6)	9620(48)	2438(30)	-335(35)	71
H(7)	8895(52)	1458(35)	732(41)	80
H(8)	6722(50)	1465(34)	775(39)	79
H(9)	5864(49)	2508(32)	-150(36)	71
H(15)	5233(48)	4136(33)	-2171(38)	72
H(16)	3495(57)	4740(38)	-2792(43)	92
H(17)	3520(56)	5609(37)	-3885(43)	86
H(18)	5162(43)	6033(31)	-4433(35)	67
H(22)	9542(46)	5749(32)	-4354(38)	69
H(23)	11247(58)	5220(39)	-3704(45)	93
H(24)	11398(55)	4290(36)	-2723(41)	86
H(25)	9702(44)	3954(31)	-2001(35)	67
H(30)	8894(52)	7332(33)	-6395(39)	75
H(31)	8097(56)	8377(38)	-7379(45)	93
H(32)	5787(53)	8370(35)	-7473(42)	86
H(33)	5177(49)	7417(31)	-6136(36)	75
H(34)	7798(86)	8169(64)	-4160(63)	151
H(35)	5568(72)	8731(49)	-4699(57)	130
H(36)	6151(77)	9582(50)	-5539(61)	122
H(37)	8319(60)	9787(42)	-5973(47)	114
H(38)	9514(66)	8688(41)	-4848(48)	120

Tabelle 28: Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente U-Werte (Å^2 x 10^3) des 9,10-Bis[(ferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**180**). Die Numerierung der Atome folgt der Abbildung 66, S. 293 und entspricht nicht der Nomenklatur.

iii 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylferrocen-1-yl)ethinyl]anthracen (195)

Stoe IPDS-Vierkreisdiffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ (Graphitmonochromator, λ = 0.71069 Å), T = 293 K; Kristallabmessungen 0.275 x 0.2 x 0.175 mm^3; $C_{54}H_{58}Fe_2$; M_r = 818.70; *a* = 28.784(2), *b* = 16.836(1), *c* = 19.815(1) Å, α = 90.0(0), β = 90.0(0), γ = 90.0(0) , V = 9602(1) $Å^3$; orthorhombisch, Raumgruppe Pcmn, Z = 8, $\rho_{ber.}$ = 1.133 g/cm^3, μ = 0.636 mm^{-1}, 65588 unabhängige Reflexe mit $2.44 \leq 2\Theta \leq 28.30°$, 22083 beobachtete mit $F_0 \leq 4\sigma(F)$; R(F) = 0.0896, $R_w(F)$ = 0.2758.

Verfeinerung: SHELXS-86[168], SHELXL-93[169], LSQ-Rechnung, alle H-Atome geometrisch positioniert.

Graphik: PLUTON-93[170]

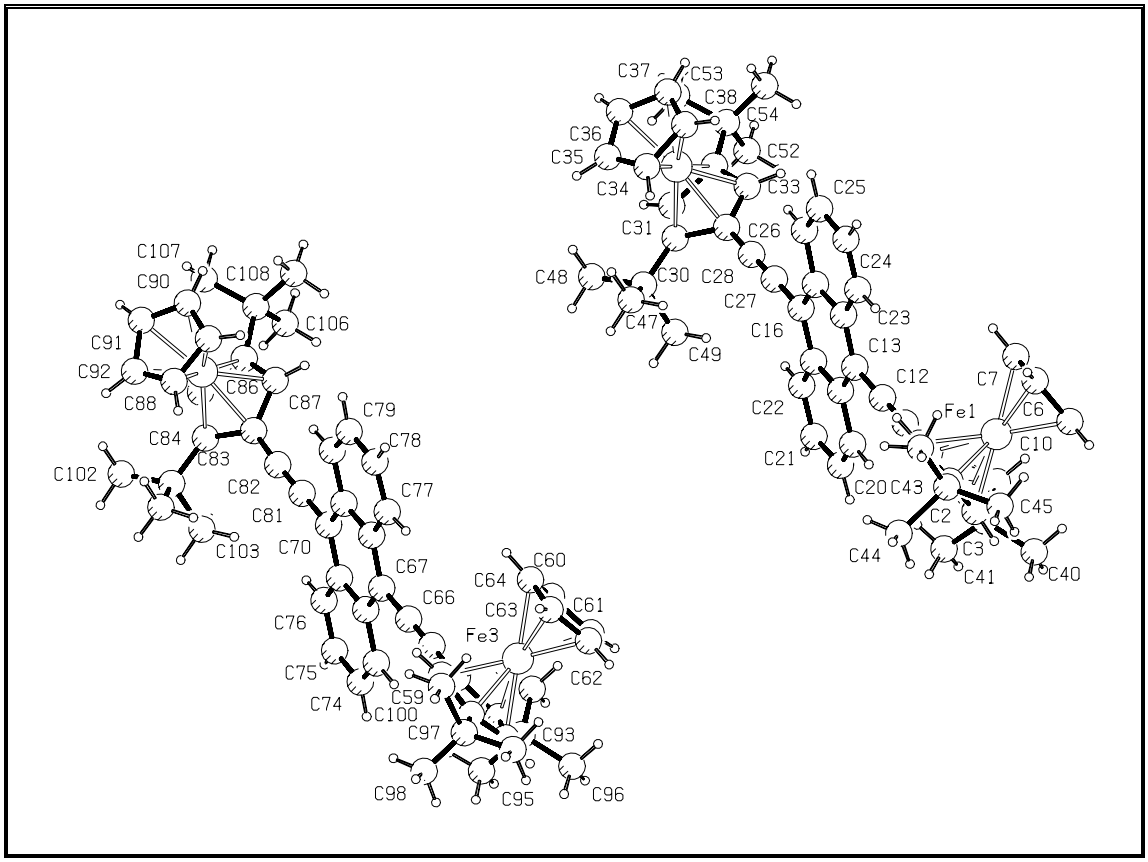


Abbildung 67: Röntgenstrukturanalyse des 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**195**).

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(1)	1023(2)	7626(5)	4090(3)	72(2)
C(2)	623(3)	7150(5)	3867(4)	84(2)
C(3)	606(4)	7367(5)	3161(4)	97(3)
C(4)	902(3)	7977(7)	2980(4)	99(3)
C(5)	1185(2)	8139(6)	3577(4)	88(2)
C(6)	283(5)	9509(7)	3608(8)	148(5)
C(7)	428(4)	9371(6)	4312(7)	122(4)
C(8)	179(5)	8779(8)	4603(8)	142(5)
C(9)	-146(4)	8515(8)	4136(11)	159(6)
C(10)	-92(5)	8923(9)	3535(11)	201(10)
C(11)	1230(2)	7599(4)	4740(4)	70(2)
C(12)	1424(2)	7602(5)	5272(3)	72(2)
C(13)	1662(2)	7616(4)	5896(3)	64(2)
C(14)	1833(2)	8313(4)	6172(3)	69(2)
C(15)	2073(2)	8313(5)	6814(4)	78(2)
C(16)	2119(2)	7597(5)	7165(4)	71(2)
C(17)	1935(2)	6880(5)	6900(3)	70(2)
C(18)	1707(2)	6895(4)	6262(3)	65(2)
C(19)	1524(3)	6166(5)	5999(4)	79(2)
C(20)	1554(3)	5492(6)	6366(5)	103(3)
C(21)	1778(3)	5469(7)	7003(5)	108(3)
C(22)	1957(3)	6155(5)	7257(4)	86(2)
C(23)	1792(3)	9056(5)	5824(5)	91(2)
C(24)	1964(4)	9723(6)	6092(5)	113(3)
C(25)	2194(4)	9759(7)	6693(6)	119(3)
C(26)	2246(3)	9050(6)	7084(5)	107(3)
C(27)	2345(2)	7574(5)	7810(3)	78(2)
C(28)	2537(3)	7554(6)	8353(4)	85(2)
C(29)	2744(2)	7493(4)	9003(3)	67(2)
C(30)	3147(1)	6977(2)	9277(2)	36(1)
C(31)	3182(2)	7116(5)	9856(6)	118(4)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(32)	2854(2)	7723(4)	10129(3)	66(2)
C(33)	2583(2)	7855(6)	9569(3)	87(2)
C(34)	3600(3)	8683(6)	8589(5)	102(3)
C(35)	3922(3)	8453(6)	9009(8)	126(5)
C(36)	3839(4)	8806(8)	9654(7)	125(4)
C(37)	3459(4)	9329(6)	9580(6)	114(3)
C(38)	3315(4)	9278(6)	8919(6)	109(3)
C(39)	403(3)	6489(5)	4154(7)	114(4)
C(40)	-57(5)	6299(8)	3832(9)	206(10)
C(41)	697(10)	5814(8)	4259(11)	347(20)
C(42)	289(3)	6644(6)	4926(6)	125(4)
C(43)	986(4)	8374(10)	2296(4)	148(5)
C(44)	1353(6)	7687(15)	1952(7)	233(11)
C(45)	523(5)	8454(11)	1903(7)	193(8)
C(46)	1296(7)	9029(14)	2257(8)	267(15)
C(47)	3378(3)	6379(5)	8846(4)	83(2)
C(48)	3812(4)	6126(8)	9215(6)	155(5)
C(49)	3022(5)	5675(6)	8763(8)	159(5)
C(50)	3528(4)	6590(7)	8164(5)	123(4)
C(51)	2757(3)	7976(6)	10874(4)	90(2)
C(52)	2491(6)	7282(9)	11205(5)	168(6)
C(53)	3209(4)	8059(9)	11247(5)	153(5)
C(54)	2488(4)	8697(8)	10909(5)	128(4)
C(55)	4735(2)	2429(5)	4127(4)	77(2)
C(56)	4323(2)	2002(3)	3900(3)	58(1)
C(57)	4288(3)	2166(4)	3193(3)	70(2)
C(58)	4657(2)	2656(4)	2983(3)	69(2)
C(59)	4935(2)	2850(5)	3564(3)	74(2)
C(60)	4026(4)	3829(6)	4498(6)	115(3)
C(61)	3652(4)	3590(7)	4076(10)	145(7)
C(62)	3718(5)	3871(8)	3497(11)	174(8)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(63)	4114(4)	4344(6)	3481(5)	106(3)
C(64)	4276(3)	4328(5)	4154(5)	97(3)
C(65)	4954(2)	2449(5)	4785(4)	72(2)
C(66)	5155(3)	2475(5)	5311(4)	77(2)
C(67)	5389(2)	2497(5)	5937(3)	71(2)
C(68)	5552(2)	3223(5)	6193(3)	71(2)
C(69)	5793(2)	3254(4)	6825(3)	68(2)
C(70)	5850(2)	2557(4)	7198(3)	65(2)
C(71)	5678(2)	1821(4)	6957(3)	68(2)
C(72)	5450(2)	1782(5)	6329(3)	73(2)
C(73)	5279(3)	1033(6)	6098(4)	96(2)
C(74)	5346(4)	375(6)	6477(5)	118(3)
C(75)	5569(4)	414(6)	7089(5)	108(3)
C(76)	5734(3)	1106(5)	7326(4)	86(2)
C(77)	5496(3)	3951(5)	5826(4)	88(2)
C(78)	5674(4)	4618(6)	6081(4)	105(3)
C(79)	5899(4)	4664(6)	6666(4)	103(3)
C(80)	5974(3)	3997(6)	7055(4)	91(2)
C(81)	6081(2)	2592(4)	7822(3)	69(2)
C(82)	6297(2)	2650(5)	8353(3)	70(2)
C(83)	6510(2)	2721(4)	8996(3)	64(2)
C(84)	6887(2)	2243(5)	9304(3)	73(2)
C(85)	6956(2)	2584(5)	9934(4)	75(2)
C(86)	6624(2)	3202(5)	10048(3)	84(2)
C(87)	6369(2)	3314(4)	9473(4)	74(2)
C(88)	7362(5)	3856(7)	8383(6)	130(4)
C(89)	7108(4)	4455(6)	8712(8)	122(4)
C(90)	7299(5)	4572(7)	9343(8)	147(5)
C(91)	7658(4)	4056(11)	9469(10)	157(6)
C(92)	7685(4)	3617(8)	8820(12)	156(7)
C(93)	4038(3)	1425(4)	4330(5)	90(2)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(94)	3963(4)	1718(6)	5057(5)	119(3)
C(95)	4323(4)	667(6)	4344(7)	130(4)
C(96)	3576(3)	1249(5)	3971(6)	120(4)
C(97)	4754(3)	2850(6)	2260(4)	96(3)
C(98)	5061(5)	2266(9)	1985(6)	153(5)
C(99)	4339(4)	2981(8)	1840(6)	136(5)
C(100)	5047(4)	3650(8)	2214(5)	124(4)
C(101)	7128(3)	1573(4)	9002(5)	94(3)
C(102)	7553(4)	1343(5)	9377(7)	120(3)
C(103)	6774(5)	833(6)	9004(7)	142(5)
C(104)	7253(5)	1688(7)	8242(5)	135(4)
C(105)	6554(4)	3652(7)	10728(4)	108(3)
C(106)	6226(7)	3139(14)	11118(7)	234(12)
C(107)	7021(4)	3733(10)	11117(5)	159(6)
C(108)	6293(7)	4400(10)	10642(6)	208(9)
Fe(1)	503(1)	8335(1)	3781(1)	75(1)
Fe(2)	3260(1)	8172(1)	9382(1)	71(1)
Fe(3)	4277(1)	3200(1)	3745(1)	63(1)
Fe(4)	7049(1)	3459(1)	9244(1)	70(1)
H(3)	412(4)	7115(5)	2853(4)	117
H(5)	1425(2)	8507(6)	3612(4)	105
H(6)	399(5)	9869(7)	3294(8)	178
H(7)	661(4)	9655(6)	4530(7)	146
H(8)	219(5)	8585(8)	5038(8)	170
H(9)	-367(4)	8124(8)	4215(11)	191
H(10)	-265(5)	8839(9)	3145(11)	241
H(19)	1385(3)	6158(5)	5576(4)	94
H(20)	1424(3)	5028(6)	6195(5)	123
H(21)	1802(3)	4995(7)	7242(5)	130
H(22)	2097(3)	6146(5)	7679(4)	103
H(23)	1644(3)	9074(5)	5407(5)	110

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
H(24)	1924(4)	10193(6)	5852(5)	135
H(25)	2316(4)	10238(7)	6846(6)	143
H(26)	2388(3)	9065(6)	7505(5)	128
H(31)	3400(2)	6863(5)	10128(6)	142
H(33)	2315(2)	8163(6)	9577(3)	104
H(34)	3560(3)	8496(6)	8151(5)	122
H(35)	4166(3)	8112(6)	8906(8)	152
H(36)	4005(4)	8710(8)	10049(7)	151
H(37)	3331(4)	9648(6)	9914(6)	136
H(38)	3078(4)	9572(6)	8720(6)	131
H(40A)	-192(5)	5844(8)	4049(9)	247
H(40B)	-12(5)	6187(8)	3361(9)	247
H(40C)	-262(5)	6745(8)	3879(9)	247
H(41A)	519(10)	5392(8)	4457(11)	416
H(41B)	947(10)	5956(8)	4557(11)	416
H(41C)	822(10)	5642(8)	3834(11)	416
H(42A)	139(3)	6185(6)	4113(6)	150
H(42B)	88(3)	7096(6)	4965(6)	150
H(42C)	573(3)	6745(6)	5167(6)	150
H(44A)	1200(6)	7181(15)	1935(7)	280
H(44B)	1627(6)	7646(15)	2224(7)	280
H(44C)	1437(6)	7848(15)	1504(7)	280
H(45A)	341(5)	7983(11)	1966(7)	231
H(45B)	588(5)	8523(11)	1431(7)	231
H(45C)	354(5)	8906(11)	2067(7)	231
H(46A)	1314(7)	9211(14)	1799(8)	320
H(46B)	1599(7)	8868(14)	2407(8)	320
H(46C)	1184(7)	9451(14)	2539(8)	320
H(48A)	3734(4)	5980(8)	9670(6)	186
H(48B)	4030(4)	6558(8)	9222(6)	186
H(48C)	3949(4)	5679(8)	8989(6)	186

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
H(49A)	2912(5)	5513(6)	9199(8)	191
H(49B)	3172(5)	5236(6)	8545(8)	191
H(49C)	2764(5)	5849(6)	8493(8)	191
H(50A)	3668(4)	6136(7)	7953(5)	148
H(50B)	3750(4)	7015(7)	8187(5)	148
H(50C)	3264(4)	6758(7)	7904(5)	148
H(52A)	2675(6)	6808(9)	11179(5)	202
H(52B)	2202(6)	7200(9)	10972(5)	202
H(52C)	2430(6)	7406(9)	11669(5)	202
H(53A)	3380(4)	7571(9)	11216(5)	183
H(53B)	3148(4)	8178(9)	11712(5)	183
H(53C)	3388(4)	8481(9)	11050(5)	183
H(54A)	2200(4)	8624(8)	10673(5)	154
H(54B)	2659(4)	9123(8)	10705(5)	154
H(54C)	2426(4)	8823(8)	11373(5)	154
H(57)	4055(3)	1975(4)	2912(3)	84
H(59)	5193(2)	3182(5)	3573(3)	89
H(60)	4082(4)	3659(6)	4937(6)	138
H(61)	3401(4)	3278(7)	4207(10)	174
H(62)	3527(5)	3775(8)	3127(11)	209
H(63)	4242(4)	4608(6)	3113(5)	127
H(64)	4522(3)	4623(5)	4324(5)	117
H(73)	5122(3)	999(6)	5689(4)	115
H(74)	5238(4)	-112(6)	6321(5)	141
H(75)	5607(4)	-46(6)	7343(5)	129
H(76)	5887(3)	1116(5)	7740(4)	103
H(77)	5338(3)	3958(5)	5416(4)	106
H(78)	5638(4)	5082(6)	5832(4)	125
H(79)	6008(4)	5153(6)	6815(4)	123
H(80)	6139(3)	4029(6)	7457(4)	109
H(85)	7186(2)	2432(5)	10238(4)	90

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
H(87)	6145(2)	3705(4)	9403(4)	89
H(88)	7314(5)	3664(7)	7948(6)	155
H(89)	6854(4)	4726(6)	8534(8)	146
H(90)	7196(5)	4955(7)	9647(8)	176
H(91)	7837(4)	3996(11)	9857(10)	188
H(92)	7902(4)	3223(8)	8729(12)	187
H(94A)	3785(4)	2200(6)	5050(5)	142
H(94B)	4258(4)	1816(6)	5266(5)	142
H(94C)	3798(4)	1321(6)	5309(5)	142
H(95A)	4164(4)	273(6)	4608(7)	156
H(95B)	4621(4)	774(6)	4542(7)	156
H(95C)	4364(4)	475(6)	3892(7)	156
H(96A)	3391(3)	1724(5)	3954(6)	144
H(96B)	3410(3)	845(5)	4214(6)	144
H(96C)	3637(3)	1069(5)	3520(6)	144
H(98A)	5326(5)	2207(9)	2276(6)	184
H(98B)	5162(5)	2431(9)	1546(6)	184
H(98C)	4901(5)	1767(9)	1950(6)	184
H(99A)	4145(4)	3376(8)	2046(6)	163
H(99B)	4169(4)	2492(8)	1799(6)	163
H(99C)	4432(4)	3159(8)	1399(6)	163
H(10A)	4866(4)	4083(8)	2387(5)	149
H(10B)	5126(4)	3753(8)	1752(5)	149
H(10C)	5326(4)	3597(8)	2476(5)	149
H(12A)	7697(4)	898(5)	9158(7)	144
H(12B)	7471(4)	1199(5)	9831(7)	144
H(12C)	7765(4)	1782(5)	9386(7)	144
H(13A)	6923(5)	379(6)	8807(7)	170
H(13B)	6503(5)	967(6)	8747(7)	170
H(13C)	6686(5)	713(6)	9460(7)	170
H(14A)	7410(5)	1224(7)	8078(5)	162

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
H(14B)	7452(5)	2142(7)	8149(5)	162
H(14C)	6973(5)	1771(7)	7988(5)	162
H(16A)	6366(7)	2631(14)	11198(7)	281
H(16B)	5944(7)	3069(14)	10864(7)	281
H(16C)	6155(7)	3389(14)	11542(7)	281
H(17A)	7167(4)	3222(10)	11151(5)	191
H(17B)	6963(4)	3937(10)	11562(5)	191
H(17C)	7223(4)	4091(10)	10879(5)	191
H(18A)	6479(7)	4772(10)	10394(6)	250
H(18B)	6220(7)	4617(10)	11077(6)	250
H(18C)	6011(7)	4296(10)	10399(6)	250

Tabelle 29: Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente U-Werte (Å^2 x 10^3) des 9,10-Bis[(2,4-di-*tert*-butylferrocen-1-yl)ethinyl]anthracens (**195**). Die Numerierung der Atome folgt der Abbildung 67, S. 296 und entspricht nicht der Nomenklatur.

iiii 6,8,11,13,19,21,24,26-Octa-tert-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains (232)

Nonius CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ (Graphitmonochromator, λ = 0.71093 Å), T = 298 K; Kristallabmessungen 0.6 x 0.25 x 0.1 mm^3; $C_{60}H_{80}Fe_2$; M_r = 913.10; *a* = 16.157(4), *b* = 12.041(2), *c* = 28.564(4) Å, α = 90.0(0), β = 105.85(1), γ = 90.0(0) , V = 5346(2) $Å^3$; monoklin, Raumgruppe P21/n, Z = 4, $\rho_{ber.}$ = 1.135 g/cm^3, μ = 0.58 mm^{-1}, 6478 unabhängige Reflexe mit $1.32 \leq 2\Theta \leq 20.98°$, 5674 beobachtete mit $F_0 \leq 4\sigma(F)$; R(F) = 0.0349, $R_w(F)$ = 0.1017.

Verfeinerung: SHELXS-86[168], SHELXL-93[169], LSQ-Rechnung, Differenzfouriersynthese, H-Atome der *tert*-Butylgruppen geometrisch positioniert.

Graphik: PLUTON-93[170]

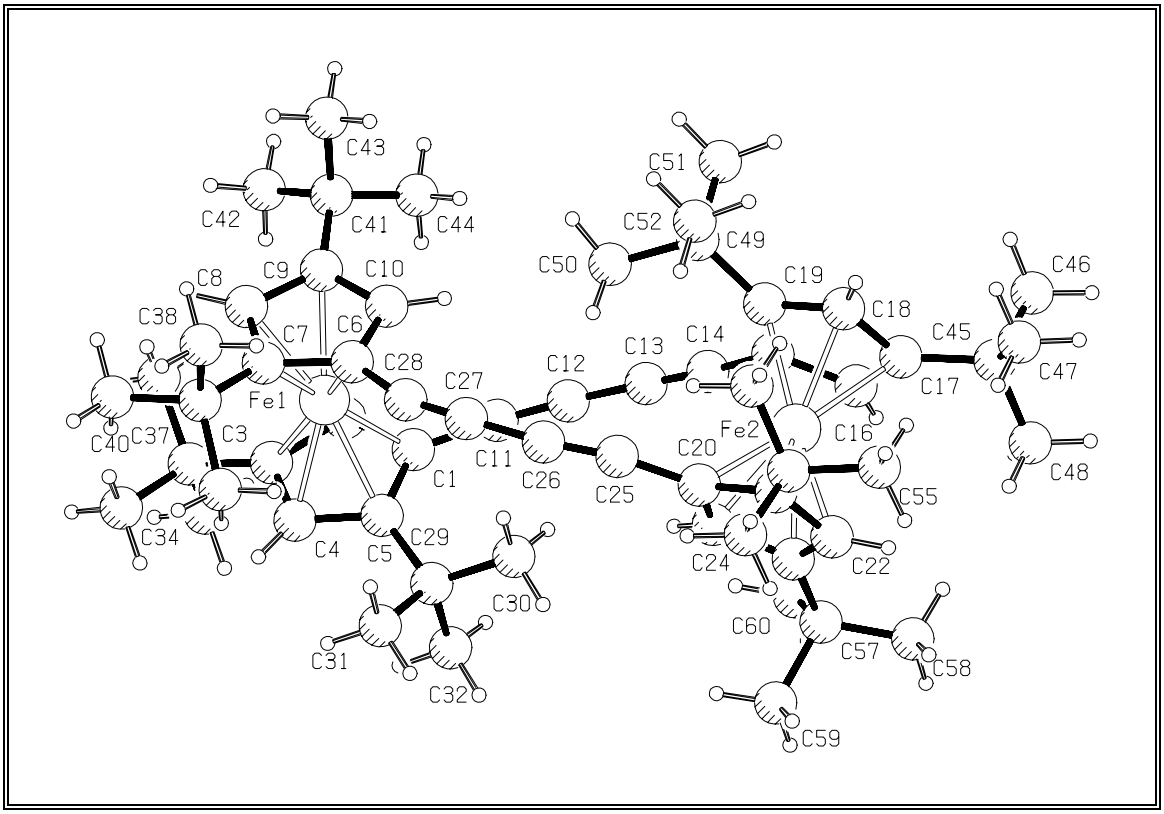


Abbildung 68: Röntgenstrukturanalyse des 6,8,11,13,19,21,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains (**232**).

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(1)	1071(2)	3923(3)	904(1)	36(1)
C(2)	742(2)	4662(3)	1204(1)	39(1)
C(3)	1069(2)	4339(3)	1697(1)	39(1)
C(4)	1621(2)	3420(3)	1698(1)	39(1)
C(5)	1617(2)	3125(3)	1218(1)	36(1)
C(6)	3249(2)	4944(3)	1239(1)	35(1)
C(7)	3316(2)	5280(3)	1728(1)	36(1)
C(8)	2710(2)	6167(3)	1688(1)	39(1)
C(9)	2290(2)	6393(3)	1193(1)	39(1)
C(10)	2613(2)	5614(3)	919(1)	37(1)
C(11)	941(2)	3976(3)	394(2)	38(1)
C(12)	949(2)	3932(3)	-25(2)	42(1)
C(13)	1135(2)	3805(3)	-464(1)	44(1)
C(14)	1439(2)	3659(3)	-798(1)	45(1)
C(15)	1914(2)	3538(3)	-1148(1)	41(1)
C(16)	1705(3)	2827(3)	-1562(1)	44(1)
C(17)	2351(2)	2911(3)	-1810(1)	45(1)
C(18)	2968(3)	3661(3)	-1535(1)	47(1)
C(19)	2714(2)	4086(3)	-1133(1)	45(1)
C(20)	3663(2)	1888(3)	-419(1)	41(1)
C(21)	3979(2)	1442(3)	-804(1)	45(1)
C(22)	3321(3)	743(3)	-1079(2)	48(1)
C(23)	2599(2)	734(3)	-880(1)	44(1)
C(24)	2812(2)	1466(3)	-487(1)	41(1)
C(25)	4033(2)	2531(3)	5(2)	44(1)
C(26)	4122(2)	3000(3)	388(2)	46(1)
C(27)	4013(2)	3632(3)	762(1)	43(1)
C(28)	3732(2)	4164(3)	1042(1)	40(1)
C(29)	1912(2)	2005(3)	1078(1)	42(1)
C(30)	2159(3)	1976(3)	604(2)	59(1)
C(31)	2662(3)	1558(4)	1476(2)	76(2)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
C(32)	1130(3)	1234(4)	1028(2)	76(2)
C(33)	745(2)	4710(3)	2124(1)	50(1)
C(34)	1342(3)	4329(5)	2605(2)	83(2)
C(35)	-126(3)	4155(5)	2060(2)	100(2)
C(36)	635(4)	5951(4)	2141(2)	95(2)
C(37)	4010(2)	4952(3)	2179(1)	44(1)
C(38)	4840(3)	5517(4)	2137(2)	73(1)
C(39)	4142(3)	3711(4)	2222(2)	72(1)
C(40)	3814(3)	5384(5)	2636(2)	79(2)
C(41)	1747(2)	7396(3)	980(2)	51(1)
C(42)	1218(3)	7824(4)	1303(2)	90(2)
C(43)	2382(3)	8295(4)	923(2)	74(1)
C(44)	1163(3)	7140(4)	477(2)	89(2)
C(45)	2295(3)	2489(4)	-2318(1)	52(1)
C(46)	1705(4)	3294(5)	-2670(2)	106(2)
C(47)	3162(3)	2487(6)	-2422(2)	108(2)
C(48)	1901(4)	1359(5)	-2404(2)	108(2)
C(49)	3091(3)	5116(3)	-847(2)	56(1)
C(50)	2983(4)	5178(4)	-338(2)	87(2)
C(51)	2620(5)	6094(4)	-1129(2)	141(3)
C(52)	4031(4)	5212(6)	-798(3)	172(4)
C(53)	4905(2)	1507(4)	-845(2)	57(1)
C(54)	5252(4)	2683(6)	-759(3)	148(3)
C(55)	4956(3)	1176(7)	-1338(2)	138(3)
C(56)	5444(3)	783(7)	-469(3)	144(3)
C(57)	1843(3)	-64(3)	-980(2)	57(1)
C(58)	1678(4)	-626(5)	-1461(2)	109(2)
C(59)	2088(4)	-949(4)	-586(2)	100(2)
C(60)	1031(3)	499(5)	-931(3)	117(2)
Fe(1)	2057(1)	4763(1)	1372(1)	33(1)
Fe(2)	2839(1)	2342(1)	-1090(1)	39(1)

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
H(2)	378(23)	5286(30)	1097(12)	47
H(4)	1908(22)	3053(30)	1976(13)	47
H(8)	2661(22)	6559(29)	1966(13)	46
H(10)	2434(25)	5506(28)	580(13)	44
H(16)	1236(26)	2416(31)	-1652(13)	52
H(18)	3405(24)	3876(33)	-1613(14)	57
H(22)	3342(23)	370(31)	-1365(14)	57
H(24)	2483(3)	1656(30)	-293(13)	49
H(30A)	1692(3)	2256(3)	346(2)	71
H(30B)	2283(3)	1225(3)	532(2)	71
H(30C)	2660(3)	2428(3)	632(2)	71
H(31A)	2517(3)	1570(4)	1781(2)	92
H(31B)	3160(3)	2013(4)	1500(2)	92
H(31C)	2782(3)	809(4)	1400(2)	92
H(32A)	963(3)	1241(4)	1325(2)	91
H(32B)	1280(3)	491(4)	960(2)	91
H(32C)	659(3)	1490(4)	766(2)	91
H(34A)	1416(3)	3539(5)	2598(2)	100
H(34B)	1096(3)	4520(5)	2865(2)	100
H(34C)	1890(3)	4688(5)	2656(2)	100
H(35A)	-61(3)	3363(5)	2049(2)	120
H(35B)	-518(3)	4404(5)	1762(2)	120
H(35C)	-348(3)	4346(5)	2329(2)	120
H(36A)	258(4)	6201(4)	1838(2)	114
H(36B)	1185(4)	6305(4)	2193(2)	114
H(36C)	391(4)	6137(4)	2402(2)	114
H(38A)	5304(3)	5335(4)	2417(2)	88
H(38B)	4759(3)	6308(4)	2120(2)	88
H(38C)	4975(3)	5262(4)	1848(2)	88
H(39A)	4588(3)	3545(4)	2513(2)	87
H(39B)	4307(3)	3440(4)	1945(2)	87

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
H(39C)	3617(3)	3359(4)	2237(2)	87
H(40A)	4265(3)	5164(5)	2916(2)	95
H(40B)	3277(3)	5081(5)	2659(2)	95
H(40C)	3776(3)	6179(5)	2623(2)	95
H(42A)	888(3)	8456(4)	1151(2)	108
H(42B)	1592(3)	8039(4)	1612(2)	108
H(42C)	835(3)	7251(4)	1349(2)	108
H(43A)	2719(3)	8023(4)	718(2)	89
H(43B)	2754(3)	8481(4)	1237(2)	89
H(43C)	2070(3)	8944(4)	779(2)	89
H(44A)	1502(3)	6868(4)	273(2)	107
H(44B)	868(3)	7804(4)	338(2)	107
H(44C)	750(3)	6587(4)	503(2)	107
H(46A)	1946(4)	4027(5)	-2622(2)	128
H(46B)	1148(4)	3298(5)	-2611(2)	128
H(46C)	1650(4)	3062(5)	-2999(2)	128
H(47A)	3409(3)	3216(6)	-2366(2)	129
H(47B)	3093(3)	2280(6)	-2755(2)	129
H(47C)	3534(3)	1965(6)	-2212(2)	129
H(48A)	1350(4)	1368(5)	-2337(2)	130
H(48B)	2270(4)	833(5)	-2193(2)	130
H(48C)	1829(4)	1149(5)	-2737(2)	130
H(50A)	2384(4)	5119(4)	-353(2)	105
H(50B)	3203(4)	5874(4)	-193(2)	105
H(50C)	3294(4)	4580(4)	-146(2)	105
H(51A)	2015(5)	6026(4)	-1158(2)	169
H(51B)	2710(5)	6109(4)	-1447(2)	169
H(51C)	2833(5)	6769(4)	-960(2)	169
H(52A)	4326(4)	4587(6)	-619(3)	206
H(52B)	4247(4)	5885(6)	-629(3)	206
H(52C)	4125(4)	5226(6)	-1116(3)	206

Atom	X/A	Y/B	Z/C	U(EQ)
H(54A)	4906(4)	3167(6)	-1002(3)	178
H(54B)	5836(4)	2697(6)	-779(3)	178
H(54C)	5234(4)	2927(6)	-442(3)	178
H(55A)	4599(3)	1659(7)	-1577(2)	166
H(55B)	4761(3)	424(7)	-1403(2)	166
H(55C)	5541(3)	1232(7)	-1353(2)	166
H(56A)	5400(3)	1011(7)	-155(3)	173
H(56B)	6032(3)	837(7)	-479(3)	173
H(56C)	5251(3)	29(7)	-528(3)	173
H(58A)	2196(4)	-979(5)	-1488(2)	131
H(58B)	1496(4)	-86(5)	-1716(2)	131
H(58C)	1236(4)	-1174(5)	-1490(2)	131
H(59A)	2198(4)	-604(4)	-271(2)	120
H(59B)	2596(4)	-1329(4)	-611(2)	120
H(59C)	1625(4)	-1471(4)	-626(2)	120
H(60A)	1145(3)	858(5)	-620(3)	140
H(60B)	587(3)	-46(5)	-958(3)	140
H(60C)	847(3)	1042(5)	-1185(3)	140

Tabelle 30: Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente U-Werte (Å^2 x 10^3) des 6,8,11,13,19,21,24,26-Octa-*tert*-butyl-[4.4]ferrocenophan-1,3,15,17-tetrains (**232**). Die Numerierung der Atome folgt der Abbildung 68, S. 305 und entspricht nicht der Nomenklatur.

D Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis:

[1] a.) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. F. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578-580; b.) C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69* 5098-5104; c.) C. K. Chiang, Y. W. Parker, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101; d.) S. Curran, A. Stark-Hauser, S. Roth, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 1-4* (Hrsg.: H. S. Nalwa), Wiley, Chichester, **1997** und dort zitierte Lit.; e.) *Handbook of Conducting Polymers* (Hrsg.: T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, I. R. Reynolds), Dekker, New York, **1998**; f.) F. Garnier, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 209-215; g.) J. L. Brédas, J. Cornil, D. Beljonne, D. A. DosSantos, Z. Shuai, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 267-276.

[2] a.) H. S. Nalwa, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Hrsg.: H. S. Nalwa, S. Miyata), CRC, New York, **1997**, S. 611-797; b.) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* **1997**, *388*, 845-851; c.) *Materials for Nonlinear Optics-Chemical Perspectives* (Hrsg.: S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky), American Chemical Society, Washington, DC, **1991**; d.) S. R. Marder, W. E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G. I. Stegeman, S. Gilmour, J. L. Brédas, J. Li, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, *Science* **1997**, *276*, 1233-1236.

[3] a.) P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 32-36; b.) D. A. Halliday, P. L. Burn, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, O. M. Gelsen, A. B. Holmes, A. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pichler, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 40-43; c.) T. Kugler, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 225-234; d.) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541; e.) G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, *357*, 477-479.

[4] a.) U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, 23-38; b.) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-205; c.) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537-553; d.) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440-1469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1350-1377; e.) R. L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, G. G. Miller, H. Eckhardt, L. W. Shacklette, R. Jow, *Electronic Properties of Conjugated Polymers* (Hrsg.: H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1987**, S. 400; f.) *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Hrsg.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; g.) R. O. Garay, H. Naarmann, K. Müllen, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1922-1927.

[5] a.) A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 635-636; b.) P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 357-379; c.) J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738; d.) A. F. Diaz, J. I. Castillo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 397-398; e.) R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1459-1463.

[6] a.) G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J. C. Scott, G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *83*, 253-264; b.) P. Pfluger, M. Krounbi, G. B. Street, G. Weiser, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3212-3218; c.) P. Pfluger, G. B. Street, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 544-553; d.) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1497-1502; e.) T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1503-1507; f.) G. Tourillon, F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2289-2292; g.) H. Neugebauer, G. Nasser, A. Neckel, G. Tourillon, F. Garnier, P. Lang, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 652-654.

[7] Einige grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet potentiell leitender molekularer Drähte: a.) P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 84-85; b.) S.-L. Kugimiya, T. Lazrak, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1179-1182; c.) M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569-1571; d.) J. L. Sessler, V. L. Capuano, A.

Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4618-4628; e.) H. Tachibana, R. Azumi, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata, *Chem. Lett.* **1992**, 173-176; f.) M. P. O'Neil,M. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines III, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, *257*, 63-65; g.) F. Wudl, S. P. Bitler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4685-4687; h.) F.-L. Lu, F. Wudl, M. Nowak, A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8311-8313; i.) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705-1707.

[8] a.) M. Satoh, K. Kaneto, K. Yoshino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1629-1630; b.) M. Satoh, F. Uesugi, M. Tabata, K. Kaneto, K. Yoshino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 550-554; c.) M. Satoh, F. Uesugi, M. Tabata, K. Kaneto, K. Yoshino, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 979-980; d.) H.-H. Hörhold, M. Helbig, D. Raabe, J. Opferman, U. Scherf, R. Stockmann, D. Weiß, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 126-137.

[9] K.-Y. Jen, H. Eckhardt, T. R. Jow, L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 215-217;

[10] Neuere Beispiele für Polymere mit Übergangsmetallen:

a.) H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480-481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 493-494; b.) K. C. Sturge, A. D. Hunter, R. MacDonald, B. D. Santarsiero, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3056-3062; c.) H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188-190; d.) K. Gonsalves, L. Zhanru, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3862-3863; e.) S. J. Davies, B .F. G. Johnson, M. S. Khan, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 187-188; f.) H. R. Allock, J. A. Dodge, I. Manners, G. H. Riding, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9596-9603; g.) M. Altman, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 603-605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 603-605; h.) M. Altman, V. Enkelmann, U. H. F. Bunz, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 269-273; i.)U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, F. Beer, *Organometallics* **1995**, *14*, 2490-2495.

[11] Siehe auch Arbeiten von *Diederich et al.* über Poly(triacetylene): a.) J. Anthony, C.Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794-798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 763-766; b.) M. Schreiber, J. Anthony, F. Diederich, M. E. Spahr, R. Nesper, M. Hubrich, F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, P. Kaatz, C. Bosshard, P. Günter, M. Colussi, U. W. Suter, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 786-790; c.) R. E. Martin, T. Mäder, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 834-837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 817-821.

[12] a.) J. Bargon, S. Mohmand, R. J. Waltman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *93*, 279-291; b.) J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 1452-1456.

[13] a.) S. Hünig, B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1905-1935; b.) S. Hünig, B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1936-1951; c.) M. Hanke, C. Jutz, T. Morita, K. Takase, Y. Fukazawa, M. Aoyagi, S. Ito, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1952-1958.

[14] S. Hünig, B. Ort, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1959-1571.

[15] E. Heilbronner, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds* (Hrsg. D. Ginsburg), Interscience Publishers, New York, London, **1959**, S. 171-276.

[16] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**.

[17] a.) J. Bindl, P. Seitz, U. Seitz, E. Salbeck, J. Salbeck, J. Daub, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1747-1756; b.) J. Salbeck, J. Daub, *Dechema Monographien* **1988**, *112*, 193-209; c.) T. Kurihara, T. Suzuki, H. Wakabayashi, S. Ishikawa, K. Shindo, Y. Shimada, H. Chiba, T. Miyashi, M. Yasunami, T. Nozoe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2003-2008.

[18] a.) R. Bachman, C. Burda, F. Gerson, M. Scholz, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 1458-1465; b.) I. Bernal, P. Riger, G. Fraenkl, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1489-1495; c.) R. Dessau, S. Shih, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3169-3172.

[19] H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1323-1330.

[20] R. Hagen, E. Heilbronner, P. A. Straub, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 45-67.

[21] Siehe auch: a.) W. ten Hoeve, H. Wynberg, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5887-5889; b.) R. K. Khanna, Y. M. Jiang, D. J. Creed, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5451-5453; c.) K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7989-8004.

[22] a.) M. M. Haley, S. C. Brand, J. J. Pak, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 864-866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 836-838; b.) U. H. F. Bunz, V. Enkelmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 263-266; c.) T. Nishinaga, H. Nakayama, N. Nodera, K. Komatsu, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7139-7142; d.) A. de Meijere, F. Jaekel, A. Simon, H. Borrmann, J. Köhler, D. Johnels, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3935-3941; e.) K. P. Baldwin, R. S. Simons, J. Rose, P. Zimmerman, D. M. Hercules, C. A. Tessier, W. J. Joungs, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 1257-1258; f.) L. Guo, J. D. Bradshaw, C. A. Tessier, W. J. Joungs, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 243-244; g.) T. Nishinaga, T. Kawamura, K. Komatsu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5354-5362; h.) J. Zhang, D. J. Pesak, J. L. Ludwick, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4227-4239; i.) H. A. Staab, K. Neuenhoeffer, *Synthesis* **1974**, 424; j.) M. M. Haley, M. L. Bell, J. J. English, L. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2956-2957.

[23] a.) Z. Wu, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8730-8732; Übersichtsartikel: b.) U. H. F. Bunz, Y. Rubin, Y. Tobe, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 107-119.

[24] Eine ausführliche Übersicht über makrocyclische Oligoacetylene und linear konjugierte Systeme findet man in: *Topp. Curr. Chem. Vol. 201* (Hrsg.: A. de Meijere), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1999**.

[25] a.) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; b.) *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapur, Toronto, **1998**.

[26] a.) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424; b.) C. Glaser, *Liebigs Ann. Chem.* **1870**, *154*, 137-171. Siehe auch: c.) K. Sargent, K. Bowden, I. Heilbron, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1579-1583; e.) F. Bohlman, H. Schönwosky, E. Inhoffen, G. Grau, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 794-800.

[27] a.) A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3220-3321; b.) A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1275-1276.

[28] a.) O. M. Behr, G. Eglington, I. A. Lardy, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1151-1154; b.) O. M. Behr, G. Eglington, I. A. Lardy, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1154-1158; c.) G. Eglington, W. McRae, *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 225-328; d.) O. M. Behr, G. Eglington, A. G. Galbraith, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614-3625; e.) O. M. Behr, G. Eglington, A. Raphael, *Chem. Ind.* **1959**, 699-700.

[29] O. Lavastre, J. Plass, P. Bachmann, S. Guesmi, C. Moinet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1997**, *16*, 184-189.

[30] C. Wentrup, H.-W. Winter, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 643-644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 688-689.

[31] Y. Chen, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**.

[32] a.) E. Heilbronner, R. Gerdil, *Helv. Chim. Acta* **1956**, *39*, 1996-2021; b.) A. G. Anderson, J. A. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3824-3825.

[33] T. Morita, T. Fujita, K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1647-1651.

[34] D. Balschukat, V. Dehmlow, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2272-2288.

[35] A. Carpita, A, Lessi, R. Rossi, *Synthesis* **1984**, 571-572.

[36] G. Clauss, W. Ried, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 528-537.

[37] Während der Anfertigung dieser Arbeit berichtete ebenfalls *Fujimori et al.* über Synthese und Eigenschaften von Ethinylazulenen (K. Fujimori, Shinshu University, Matsumoto, Japan, persönliche Mitteilung). Des weiteren untersuchte auch *Bargon et al.* in Lit. [12a] die cyclovoltammetrischen Eigenschaften von 1-Phenylethinylazulen und 1,3-Bis(trimethylsilylethinyl)-azulen (**40**), ohne jedoch eine Methode für deren Herstellung zu erwähnen.

[38] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769-3772.

[39] J. Villieras, P. Pierrot, J. F. Normant, *Synthesis* **1975**, 458-461.

[40] a.) W. L. Collier, R. S. Macomber, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1367-1369; b.) P. J. Kocienski, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3285-3286; c.) P. D. Bartlett, L. J. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 543-546.

[41] a.) E. Negishi, A. O. King, *Org. Synth.* **1986**, *64*, 44-49; b.) E. Negishi, A. O. King, J. M. Tour, *Organic Syntheses Coll. Vol. VII*, Wiley, New York, **1990**, S. 63-66; c.) diese Methode wurde auch zur Synthese des Diethinylcubans genutzt: P. Eaton, D. Stoessel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5138-5142.

[42] Die Darstellung von Oligoethinyl-Verbindungen durch Eliminierungsreaktionen geeigneter Vorstufen gelingt nur mit niedrigen Ausbeuten: a.) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082-7084; b.) T. J. J. Müller, Universität München, persönliche Mitteilung.

[43] a.) C. E. Castro, R. D. Stephens, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2163; b.) R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315; c.) C. E. Castro, R. Havlin, V. K. Honwad, A., Malte, S. Moje, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6464-6470.

[44] Acetale als Schutzgruppen: a.) J. S. Kiely, P. Boudjouk, L. L. Nelson, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2626-2629; b.) J. S. Kiely, P. Boudjouk, L. L. Nelson, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1480.

[45] Ketale als Schutzgruppen: R. E. Atkinson, R. F. Curtis, G. T. Phillips, *J. Chem. Soc. Sect. C* **1967**, 2011-2015.

[46] Hydroxymethyl als Schutzgruppe: a.) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253-257; b.) R. E. Atkinson, R. F. Curtis, J. A. Taylor, *J. Chem. Soc. Sect. C* **1967**, 578-582.

[47] Zur Abspaltung der 2-Hydroxyprop-2-yl-Gruppe als Aceton muß die Substanz mit Alkalihydroxid oder Natriumhydrid erhitzt werden: a.) L. Dulog, B. Körner, J. Heinze, J. Yang, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 1663-1671; b.) A. P. Melissaris, M. H. Litt, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6998-6999; c.) S. J. Haven, P. M. Hergenrother, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1763-1765.

[48] a.) R. Oliver, D. R. M. Walton, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 5209-5212; b.) D. R. M. Walton, M. J. Webb, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 41-43.

[49] a.) C. Lo Sterzo, J. K. Stille, *Organometallics* **1990**, *9*, 687-694 und dort zitierte Literatur; b.) C. Lo Sterzo, M. M. Miller, J. K. Stille, *Organometallics* **1989**, *8*, 2331-2337.

[50] a.) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470; b.) Y. Tohda, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1977**, 777-778; c.) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627-630; d.) M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 6403-6406.

[51] W. B. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2280-2286.

[52] R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270-271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268-269.

[53] a.) A. G. Anderson, Jr., J. A. Nelson, J. T. Tazuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4980-4989; b.) M. Iyoda, K. Sato, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 3829-3832; c.) A. G. Anderson, Jr., D. J. Gale, R. N. McDonald, R. G. Anderson, R. C. Rhodes, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1373-1377.

[54] In Übereinstimmung mit der „original“ Heck-Reaktion, erfolgt die Pd^0-Insertion bei elektronenarmen Aromaten leichter als bei elektronenreichen Arylen: a.) H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259-263; b.) Literatur [25a].

[55] a.) A. G. Anderson, B. M. Steckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4941-4946; b.) R. Boothe, C. Dial, R. Conaway, R. Pagni, G. W. Kabalka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 2207-2210.

[56] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.

[57] a.) K. Hafner, H. Patzelt, H. Kaiser, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *656*, 24-33; b.) K.-P.- Zeller, *Methoden Org. Chemie (Houben-Weyl)*, **1985**, Bd. 5/2c, S. 285-286.

[58] a.) J. J. Gonzáles, A. Francesch, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2854-2857; b.) siehe auch H. Kukula, S. Veit, A. Godt, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 277-286.

[59] a.) T. J. J. Müller, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 607-613; b.) T. J. J. Müller, M. Ansorge, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1433-1440.

[60] Interessanterweise konnte analog zur Kupplung von 1,3-Diiodazulen (**43**) mit 3 Äquivalenten TMSA auch hier die Bildung eines 1:3-Adduktes in geringen Mengen beobachtet werde (Charakterisierung durch ^{1}H-NMR- und Massenspektrum).

[61] T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 1990-1998.

[62] J. H. Wotiz, F. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3441-3444.

[63] W. Ried, K. Wesselborg, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *635*, 97-108.

[64] Zwar läßt sich 6-Bromazulen nach *McDonald et al.* durch thermische Decarboxylierung von 6-Bromazulen-1,3-dicarbonsäureethylester erhalten, 6-Iod-substituierte Azulene sind jedoch nur mit Akzeptorsubstituenten in 1,3-Positionen des Azulens literaturbekannt: a.) R. N. McDonald, J. M. Richmond, J. R. Curtis, H. E. Petty, T. L. Hoskins, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1811-1921; b.) T. Morita, K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 1144-1152; c.) M. Makosza, Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Science, Warschau, unveröffentliche Ergebnisse.

[65] S. Schmitt, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **1998**.

[66] C. Jutz, E. Schweiger, H.-G. Löbring, A. Kraatz, W. Kosbahn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2956.

[67] a.) *Non-Benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds* (Hrsg.: D. Lloyd), Elsevier, Amsterdam, **1984**; b.) *The Chemistry of Conjugated Cyclic Compounds* (Hrsg.: D. Lloyd), Wiley, Chichester, **1989**; c.) J. Zindel, S. Maitra, D. A. Lightner, *Synthesis* **1996**, 1217-1222; d.) S. Braun, J. Kinkeldei, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1827-1832; e.) P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *63*, 1838-1852.

[68] P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1941**, *24*, 283E-249E.

[69] R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1397-1405.

[70] O. M. Behr, G. Eglington, A. R. Galbraith, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3614-3625.

[71] C. Weber, R. Faust, *Chem. Unserer Zeit*, **1997**, *31*, 148.

[72] a.) J. D. Ferrara, A. Djebli, C. T. Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 647-649; b.) D. Malaba, A. Djebli, L. Chen, E. A. Zarate, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **1993**, *12*, 1266-1275; c.) W. J. Youngs, A. Djebli, C. A. Tessier, *Organometallics* **1991**, *10*, 2089-2090; d.) J. D. Ferrara, C. T. Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6719-6721; e.) J. D. Ferrara, C. T. Youngs, W. J. Youngs, *Organometallics* **1987**, *6*, 676-678; f.) J. D. Ferrara, A. A. Tanaka, C. Fierro, C. A. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *Organometallics* **1989**, *9*, 2089-2098.

[73] J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794-798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 763-767.

[74] T. X. Neenan, M. R. Callstrom, L. M. Scarmoutzos, K. R. Stewart, G. M. Whitesides, V. R. Howes, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3525-3528.

[75] a.) C. Huynh, G. Linstrumelle, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6337-6344; b.) M. Iyoda, A. Vorasingha, Y. Kuwatani, M. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4701-4704; c.) Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7017-7018.

[76] M. S. Khan, A. K. Kakkar, N. J. Long, J. Lewis, P. Raithby, P. Nguyen, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1227-1232.

[77] a.) E. Heilbronner, U. Fröhlicher, P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **1949**, *32*, 2479-2509; b.) F. Zhu, C. Galli, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1042-1057; c.) S. Akiyama, K. Nakasuji, K. Akashi, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1121-1126; d.) K. Nakasuji, S. Akiyama, K. Akashi, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 3567-3576.

[78] a.) M. Pestemer, D. Brück, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **1955**, Bd. III/2, S. 650; b.) H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1975**.

[79] Weitere Details der Röntgenstrukturanalyse können Teil D dieser Arbeit, Röntgenstrukturanalyse Nr. i, S. 290 entnommen werden.

[80] a.) A. Mavridis, I.-Moustakali-Mavridis, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1977**, *33*, 3612-3615; b.) R. K. McMullan, A. Kvick, P. Popelier, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1992**, *48*, 726-731; c.) G. J. H. van Nes, F. van Bolhuis, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 2580-2593.

[81] a.) K.-P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **1985**, Bd. 5/2c, S. 127.

[82] a.) A. Maccoll, *Nature (London)* **1949**, *163*, 178-179; b.) P. H. Given, M. E. Peover, *Advances in Polarography*, Pergamon Press, London, **1960**; c.) A. Steitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, London, **1962**, S.173-185.

[83] R. Gleiter, J. Claßen, Universität Heidelberg, unveröffentliche Ergebnisse.

[84] H. J. Lindner, Technische Universität Darmstadt, persönliche Mitteilungen.

[85] E. Grimsrud, G. Cladwel, S. Chowdhury, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4627-4634.

[86] R. J. van Brunt, M. E. Wacks, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3195-3199.

[87] a.) Y.-S. Lee, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2609-2617; b.) J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3808-3811.

[88] P. Nguyen, S. Todd, D. Van den Biggelaar, N. J. Taylor, T. B. Marder, F. Wittmann, R. H. Friend, *Synlett* **1994**, 299-301.

[89] P. N. Taylor, A. P. Wylie, J. Huuskonen, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1033-1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 986-989.

[90] M. Schollmeier, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1991**.

[91] a.) T. Schäfer, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, **1991**; b.) siehe auch S. Ito, N. Morita, T. Asao, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 751-754.

[92] Beispiele für die Leistungsfähigkeit von *tert*-Butylgruppen zur Stabilisierung hochreaktiver Moleküle infolge sterische Abschirmung: a.) Tetra-*tert*-butylcyclobutadien und das bindungsisomeren Tetrahedrans: G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317-341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309-333; b.) 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen: K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 626-627; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 575-576; c.) 1,3,5,7-Tetra-*tert*-butyl-*s*-indacen: K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 646-648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 630-631.

[93] A. Elwahy, Technische Universität Darmstadt, unveröffentliche Ergebnisse.

[94] a.) G. Wegner, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*,824-832; b.) K. P. Baldwin, A. J. Matzger, D. A. Scheiman, C. A. Tessier, K. P. C. Vollhardt, W. J. Youngs, *Synlett* **1995**, 1215-1218 und zitierte Literarur; c.) G. W. Coates, A. R. Dunn, L.

M. Henling, D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 290-293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 248-251.

[95] Eine DSC-Messung des 1,2-Bis(azulen-1-yl)acetylens (**10**) weist keine Hinweise auf das Stattfinden einer topochemischen Festkörperpolymerisation auf. Nach dem endothermen Schmelzvorgang bei 220 - 226 °C kann man im Bereich von 230 - 280 °C eine exotherme Zersetzung erkennen, die vermutlich auf Polymerisationseffekte zurückgeführt werden kann.

[96] a.) J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445-1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360-1363; b.) U. Ziener, A. Godt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6137-6143; c.) J. S. Schumm, D. L. Pearson, L. Jones II, R. Hara, J. M. Tour, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 430-433.

[97] a.) D. L. Pearson, J. S. Schumm, J. M. Tour, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2348-2350; b.) H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379-384; c.) D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376-1387.

[98] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555-6559.

[99] H.-P. Weitzel, A. Bohnen, K. Müllen, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 2815-2835.

[100] a.) Übersichtsartikel: J. Heinze in *Topp. Curr. Chem. Vol. 152* (Hrsg.: E. Steckhan), Springer, Berlin Heidelberg, **1990**, S.2-47; b.) R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634-2647; c.) R. Schenk, M. Ehrenfreud, W. Huber, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1673-1675; d.) B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk, K. Müllen, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3191-3197.

[101] a.) J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles* **1991**, *32*, 991-1002; b.) G. Kossmehl, M. Härtel, G. Manecke, *Makromol. Chem.* **1970**, *131*, 15-36; c.) E. H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1997**, 301-302; d.) E. H. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774-10784; e.) I. Jestin, E. Levillain, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1998**, 2655-2656; f.) I. Jestin, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 990-993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 942-945; g.) I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, D. Stievenard, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150-8158.

[102] *Organische Chemie* (Hrsg.: K. P. C. Vollhardt), VCH, Weinheim, **1988**.

[103] A. Razus, persönliche Mitteilung.

[104] Ein ähnlicher Befund ist u.a. von *Diaz et al.*[5] bei cyclovoltammetrischen Untersuchungen am Thiophen und 2,2‘-Dithienyl festgestellt worden. Während Thiophen ein Oxidationspotential von $E_{Ox.}$ = 2,06 V (*vs.* SCE) aufweist, wird das 2,2‘-Diethienyl bereits bei $E_{Ox.}$ = 1,32 V (*vs.* SCE) oxidiert.

[105] a.) *Encycl. Polym. Sci. and Eng., Vol. 8* (Hrsg.: H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges), Wiley, New York, **1988**; b.) Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7017-7018; c.) W. E. Moerner, *Nature* **1994**, *371*, 475-477.

[106] a.) I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712-1731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1602-1621; b.) *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O’Hare), Wiley, New York, **1992**; c.) *Extended Linear Chain Compounds, Vol. 1-3* (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, **1982**; d.) S. L. Ingham, N. J. Long, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1847-1849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1752-1754; e.) L. Oriol, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 348-369; f.) C. U. Pittman, Jr., C. E. Carraher, J. R. Reynolds in *Encycl. Polym. Sci. and Eng.*

1988, *Vol. 10* (Hrsg.: H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges), Wiley, New York, **1989**; g.) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 1-93; h.) J. E. Sheats, C. E. Carraher, C. U. Pittman, Jr., *Metal Containing Polymer Systems*, Plenum, New York, **1985**; i.) *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 2, Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties* (Hrsg.: H. S. Nalwa), John Wiley & Sons Ltd., **1997**; j.) C. U. Pittman, Jr., C. E. Carraher, M. Zeldin, J. E. Sheats, B. M. Culbertson, *Metal Containing Polymer Systems*, Plenum, New York, **1996**; k.) M. H. Chisholm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 690-691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 673-674; l.) P. Gomez-Elipe, P. M. Macdonald, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 780-783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 762-764; m.) M. Rosenblum, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 159-162; n.) X.-H. Liu, D. W. Bruce, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 49-56.

[107] a.) C. C. Frazier, S. Guha, W. P. Chen, M. P. Cockerham, P. L. Porter, *Polymer* **1987**, *28*, 553-555; b.) W. J. Blau, H. Y. Byrne, D. J. Cardin, A. P. Davey, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 245-249; c.) S. Ghosal, M. Samoc, P. N. Prasad, J. J. Tufariello, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2847-2851.

[108] a.) D. Posselt, W. Badur, M. Steiner, M. Baumgarten, *Synth. Meth.* **1993**, *55-57*, 3299-3304; b.) M. Hmyene, A. Yassav, M. Escorne, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 564-567; c.) C. Kollmar, M. Couty, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7994-8004; d.) K. M. Chi, J. C. Calbrese, W. M. Reiff, J. S. Miller, *Organometallics* **1991**, *10*, 688-693.

[109] a.) Übersichtsartikel: S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637-669; b.) P. Jutzi, B. Kleinebekel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 573-576; c.) J. A. Kramer, D. N. Hendrikson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3330-3337; d.) B. Bildstein, P. Denifl, K. Wurst, M. André, M. Baumgarten, J. Friedrich, E. Ellmerer-Müller, *Organometallics* **1995**, *14*, 4334-4342; e.) U. Siemeling, P. Jutzi, E. Bill, A. X. Trautwein, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 151-154.

[110] G. Frapper, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 732-740.

[111] M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 173-180.

[112] a.) K. Schlögl, H. Egger, *Monatsh. Chem.* **1963**, *94*, 376-392; b.) Z. Yuan, G. Stringer, R. Jobe, D. Kreller, K. Scott, L. Koch, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 115-120.

[113] a.) C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2700-2704; b.) C. LeVanda, D. O. Cowan, C. Leitch, K. Bechgaard, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6788-6789.

[114] a.) M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature*, **1987**, *330*, 360-362; b.) L.-T. Cheng, W. Tam, G. R. Meredith, S. R. Marder, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *189*, 137-153; c.) S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, W. P. Schaefer, *Organometallics* **1991**, *10*, 1896-1901; d.) J. C. Calabrese, L.-T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7227-7232; e.) M. E. Wright, E. G. Toplikan, R. F. Kubin, M. D. Seltzer, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 1838-1839; f.) Z. Yuan, N. J. Taylor, Y. Sun, T. B. Marder, I. D. Williams, L.-T. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 27-37.

[115] a.) K. Wurst, O. Elsner, H. Schottenberger, *Synlett* **1995**, 833-834; b.) K. Schlögl, W. Steyrer, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1520-1535.

[116] a.) J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, *Organometallics* **1994**, *13*, 3095-3109; b.) M. Buchmeiser, H. Schottenberger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 223-230; c.) J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, *Organometallics* **1992**, *11*, 2757-2759.

[117] Das 1,2-Diethinylferrocen wurde von *Bunz et al.* bereits synthetisiert: U. H. F. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, C8-C11.

[118] N. Nimmerfroh, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1989**.

[119] a.) K. Hafner, B. Stowasser, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 477-479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 465-468; b.) B. Stowasser, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1988**; c.) A. Lerch, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1992**.

[120] Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen mit Ethinylferrocen (**172**): a.) P. Jutzi, B. Kleinebekel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 573-576; b.) U. Siemeling, U, Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Zanello, F. F. de Biani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1-5; c.) R. P. Hsung, C. E. D. Chidsey, L. R. Sita, *Organometallics* **1995**, *14*, 4808-4815; d.) H. Plenio, J. Hermann, J. Leukel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2063-2069.

[121] Oxidative Kupplungen mit Ethinylferrocen (**172**): Literatur [112] und a.) J. T. Lin, J. J. Wu, C.-S. Li, Y. S. Wen, K. J. Lin, *Organometallics* **1996**, *15*, 5028-5034.

[122] B. F. Duerr, Y. S. Chung, A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2120-2122.

[123] Weitere Details der Röntgenstrukturanalyse können Teil D dieser Arbeit, Röntgenstrukturanalyse Nr. ii, S. 293 entnommen werden.

[124] R. Faust, G. Knaus, U. Siemeling, *Chemie-Rekorde*: *Menschen, Märkte, Moleküle* (Hrsg.: H.-J. Quadbeck-Seeger),Wiley VCH, Weinheim, **1997**, S. 179.

[125] P. Seiler, J. D. Dunik, *Acta Crystallogr.; Sect. B* **1979**, *35*, 1068-1074.

[126] J. Friedrich, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, **1996**, unveröffentliche Ergebnisse.

[127] J. E. Gorton, H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 4353-4360.

[128] Siehe auch: A. Knorr, J. Daub, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2926-2928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2817-2819.

[129] *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, (Hrsg.: D. K. Gosser Jr.), VCH, Weinheim, **1993**.

[130] Interessanterweise erwähnen *Iyoda et al.* bei cyclovoltammetrischen Untersuchungen am 1,3-Diferrocenylazulen keine Oxidation des Azulensystems zum Radikalkation: M. Ioyda, T. Kondo, T. Okabe, H. Matsuyama, S. Sasaki, Y. Kuwatani, *Chem. Lett.* **1997**, 35-36.

[131] F. Gerson, M. Scholz, H. J. Hansen, P. Uebelhart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 215-220.

[132] H.-J. Lindner, Technische Universität Darmstadt, persönliche Mitteilung.

[133] A. Razus, persönliche Mitteilungen.

[134] a.) *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., **1986**, Bd. *5/2c*, S. 991-1023; b.) *Jones* und *Manriquez et al.* berichteten interessanterweise über die Darstellung von Bis(3,4-dimethylcyclopentadienyl)acetylen und dessen anschließende Deprotonierung und Überführung in Bis(metallocenyl)acetylene:

E. E. Bunuel, L. Valle, N. L. Jones, P. J. Carroll, M. Gonzalez, N. Munoz, J. M. Manriquez, *Organometallics* **1988**, *7*, 789-791.

[135] a.) P. Schuchmann, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, **1992**; b.) Siehe auch: K. Fabian, *Diplomarbeit*, Technische Hochschule Darmstadt, **1993**.

[136] a.) T. M. Swager, C. J. Gil, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4886-4893; b.) D. Ofer, T. M. Swager, M. S. Wrighton, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 418-425; c.) M. S. Khan, A. K. Kakkar, N. J. Long, J. Lewis, P. Raithby, P. Nguyen, T. B. Marder, F. Wittman, R. H. Friend, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1227-1232; d.) K. Sonogashira, K. Asami, N. Takeuchi, *J. Mater. Sci. Lett.* **1985**, *4*, 737-740; e.) K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 752-755.

[137] T. P. Gill, K. R. Mann, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 65-71.

[138] K. Bierwirth, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, **1993**.

[139] H. Schleinkofer, *Vertiefungspraktikum*, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**.

[140] Weitere Details der Röntgenstrukturanalyse können Teil D dieser Arbeit, Röntgenstrukturanalyse Nr. iii, S. 296 entnommen werden.

[141] Die Auswirkungen des Donoreffektes von Alkylsubstituenten auf das Oxidationspotentail von Ferrocen (**22**) wird u.a. beschreiben in: M. M. Sabbatini, E. Cesarotti, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*, L9-L10.

[142] a.) D. O. Cowan, C. LeVanda, J. Park, F. Kaufman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 1-7; b.) D. O. Cowan, C. LeVanda, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9271-9272; c.) U.

T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9272-9275; d.) Y. Zhu, O. Clot, M. O. Wolf, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1812-1821; e.) T.-Y. Dong, X. Q. Lai, Z.-W. Lin, K.-J. Lin, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2093-2096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2002-2004; f.) D. O. Cowan, R. L. Collins, F. Kaufman, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2025-2030; g.) D. O. Cowan, G. A. Candela, F. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3889-3893; h.) T.-Y. Dong, T.-Y. Lee, S.-H. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **1994**, *13*, 2337-2348; i.) M.-T. Lee, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1985**, *4*, 539-547; j.) F. Kaufman, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, *92*, 6198-6204; k.) C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G. A. Candela, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3181-3187; l.) D. O. Cowan, F. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 219-220.

[143] I. Motoyama, M. Watanabe, H. Sano, *Chem. Lett.* **1978**, 513-516.

[144] D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 383-391.

[145] a.) M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247-422; b.) G. C. Allen, N. S. Hush, *Progr. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 357-389; c.) N. S. Hush, *Progr. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391-444.

[146] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London, New York, **1969**.

[147] a.) R. Prins, *Chem. Commun.* 1970, 280-281; b.) Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, *93*, 3603-3612.

[148] Siehe auch M. Sato, Y. Hayashi, H. Shintate, M. Katada, S. Kawata, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 179-184.

[149] M. Schaudt, *Vertiefungspraktikum*, Technische Universität Darmstadt, **1996**.

[150] Das Ferrocen **226** wird nach Versuch 53 als Nebenprodukt bei der Synthese des Bisferrocens **162** erhalten. Durch Verwendung eines Äquivalentes an 1,4-Diiodbenzol (**113**) kann die Ausbeute an **226** auf 66% d. Th. gesteigert werden.

[151] Die Berechnung der Energiebarriere $\Delta G^*_{273\text{-}293K}$ der Ringrotation erfolgte nach der *Eyring*-Gleichung:

$$\log\left(\frac{k}{T}\right) = 10.32 - \left(\frac{\Delta H}{19.13}\right)\frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta S}{19.13}\right) \text{ aus Lit. [56]}$$

[152] W. D. Luke, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3241-3243.

[153] Zum Vergleich: Die Aktivierungsbarriere für die Rotation um die Metall-Ring-Bindung im Ferrocen (**22**) liegt im Bereich von 4 – 8 kJ/mol: a.) A. Haaland, *Top. Curr. Chem.* **1975**, *53*, 1-23; b.) L. N. Mulay, A. Attalla, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 702-706; c.) A. J. Campbell, C. A. Fyfe, D. Harold-Smith, K. R. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *36*, 1-23.

[154] J. Claßen, Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung

[155] a.) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797-798; b.) siehe auch: S. Barlow, V. J. Murphy, J. S. O. Evans, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, *14*, 3461-3474.

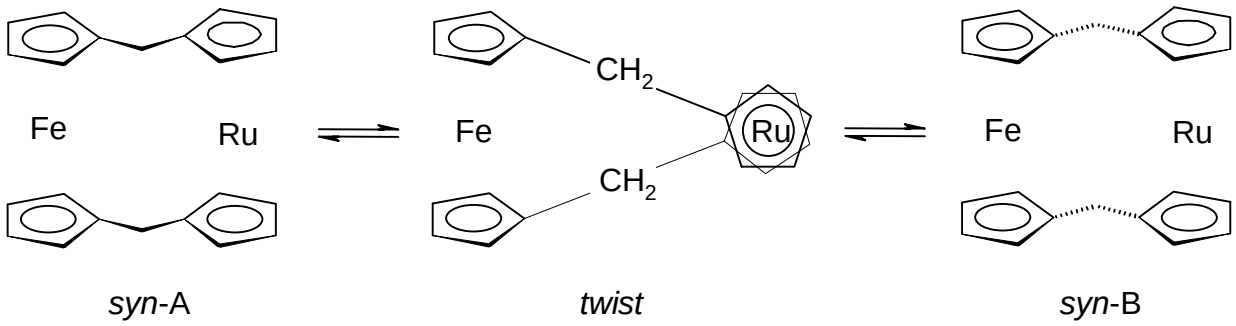
[156] G. M. Brown, T. J. Meyer, D. O. Cowan, C. LeVanda, F. Kaufman, P. V. Roling, M. Rausch, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 506-511.

[157] M. Altmann, J. Friedrich, F. Beer, R. Reuter, V. Enkelmann, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1472-1473.

[158] Eine bis 250 °C durchgeführte DSC-Messung weist auf keine topochemische Festkörperpolymerisation hin.

[159] J.Groß, Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung

[160] Verbreiterte ^{1}H-NMR-Ringprotonensignale beobachtete auch *M. Watanabe et al.* beim Ferroceno[1.1]-ruthenophan:



Ferroceno[1.1]-ruthenophan

Dieser Befund wurde auf ein in Lösung vorliegendes schnelles Gleichgewicht zwischen den *syn*-Konformationen (*syn*-A und *syn*-B) zurückgeführt, das über eine *twist*-Form verläuft. Möglicherweise liegt auch im Falle des Ferrocenophans **232** ein solches Gleichgewicht vor: a) M. Watanabe, A. Nagasawa, I. Motoyama, T. Takayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2127-2136; b) U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700-716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702-702-718.

[161] Zu den Elektronenspektren konjugierter Alkine siehe: a.) W. D. Huntsman, *The Chemistry of the Carbon-Carbon-Triple-Bond, Part 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley,

New York, **1978**, S. 555-561; b.) J. Dale, *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**, S.3-96.

[162] Die Struktur des 1,1‘-Diethinylferrocens konnte erst im Rahmen dieser Arbeit anhand von Tieftemperatur-^{1}H-NMR-NOE-Differenz-Spektroskopie zweifelsfrei als *syn*-Isomeres gesichert werden (s. Lit. [118]).

[163] Weitere Details der Röntgenstrukturanalyse können Teil D dieser Arbeit, Röntgenstrukturanalyse Nr. iiii, S. 305 entnommen werden.

[164] M. Drößmar-Wolf, *Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Iron-Organic Compounds, Part A, Vol 11* (Hrsg.: A. Slawish), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, Mailand, **1995**, S.9 und 10.

[165] J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1899-1905.

[166] *Grundlagen der Festkörperchemie* (Hrsg.: A. R. West), VCH, Weinheim, **1992**.

[167] a.) M. A. Kuznetsov, Y. V. Dorofeeva, V. V. Semenovskii, V. A. Gindin, A. N. Studenikov, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1269-1280; b.) T. Izumi, S. I. Miller, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 871-875; c.) G. Maerkl, H. Hauptmann, A. Merz, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 335-364.

[168] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Acta Crystallogr., Sect A* **1990**, *46*, 467-473.

[169] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.

[170] A. L. Spek, PLUTON-93, Universität Utrecht, **1993**.

E Abbildungsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis:

F Tabellenverzeichnis

Tabellenverzeichnis: